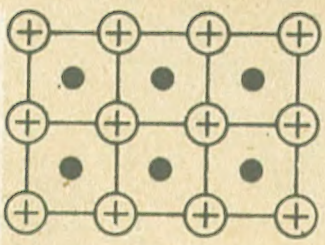
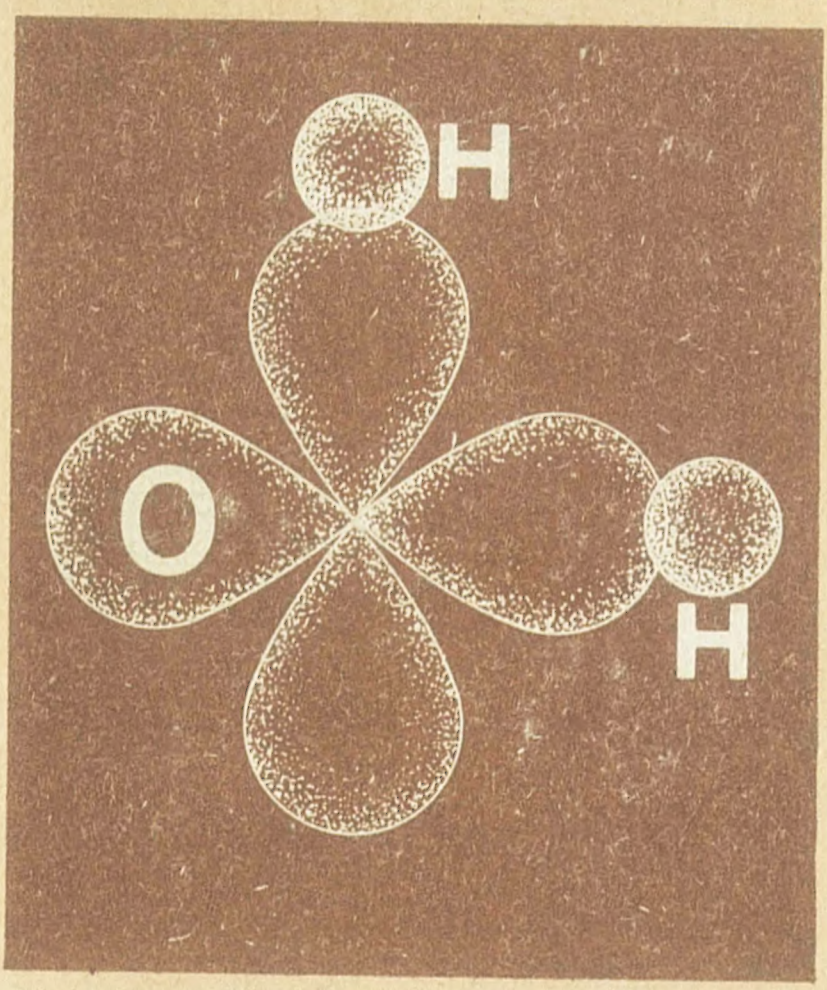
І. Г. Хомченко

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ





Видавництво
«ВИЩА ШКОЛА»

	I	II	III	IV	V
1	H				
2	**Li** 3 6,941 $2s^1$ 2 1 ЛІТІЙ	**Be** 4 9,01218 $2s^2$ 2 2 БЕРИЛІЙ	**B** 5 10,81 $2p^1$ 2 3 БОР	**C** 6 12,011 $2p^2$ 2 4 ВУГЛЕЦЬ	**N** 7 14,0067 $2p^3$ 2 5 АЗОТ
3	**Na** 11 22,98677 $3s^1$ 2 8 1 НАТРІЙ	**Mg** 12 24,305 $3s^2$ 2 8 2 МАГНІЙ	**Al** 13 26,98154 $3p^1$ 2 8 3 АЛЮМІНІЙ	**Si** 14 28,086 $3p^2$ 2 8 4 КРЕМНІЙ	**P** 15 30,97376 $3p^3$ 2 8 5 ФОСФОР
4	**K** 19 39,099 $4s^1$ 2 8 8 1 КАЛІЙ	**Ca** 20 40,08 $4s^2$ 2 8 8 2 КАЛЬЦІЙ	**Sc** 21 44,9559 $3d^1 4s^2$ 2 9 8 2 СКАНДІЙ	**Ti** 22 47,90 $3d^2 4s^2$ 2 10 8 2 ТИТАН	**V** 23 50,9414 $3d^3 4s^2$ 2 11 8 2 ВАНАДІЙ
	Cu 29 63,546 $3d^{10} 4s^1$ 2 18 1 МІДЬ	**Zn** 30 65,38 $4s^2$ 2 18 2 ЦИНК	**Ga** 31 69,72 $4p^1$ 2 18 3 ГАЛІЙ	**Ge** 32 72,59 $4p^2$ 2 18 4 ГЕРМАНІЙ	**As** 33 74,9216 $4p^3$ 2 18 5 МИШ'ЯК
5	**Rb** 37 85,4678 $5s^1$ 2 8 18 8 1 РУБІДІЙ	**Sr** 38 87,62 $5s^2$ 2 8 18 8 2 СТРОНЦІЙ	**Y** 39 88,9059 $4d^1 5s^2$ 2 9 18 8 2 ІТРІЙ	**Zr** 40 91,22 $4d^2 5s^2$ 2 10 18 8 2 ЦИРКОНІЙ	**Nb** 41 92,9064 $4d^4 5s^1$ 2 12 18 8 2 НІОБІЙ
	Ag 47 107,868 $5s^1$ 2 18 18 8 1 СРІБЛО	**Cd** 48 112,40 $5s^2$ 2 18 18 8 2 КАДМІЙ	**In** 49 114,82 $5p^1$ 2 18 18 3 ІНДІЙ	**Sn** 50 118,69 $5p^2$ 2 18 18 4 ОЛОВО	**Sb** 51 121,75 $5p^3$ 2 18 18 5 СУРМА
6	**Cs** 55 132,9054 $6s^1$ 2 8 18 18 8 1 ЦЕЗІЙ	**Ba** 56 137,34 $6s^2$ 2 8 18 18 8 2 БАРІЙ	**La** * 57 138,9055 $5d^1 6s^2$ 2 8 18 18 9 2 ЛАНТАН	**Hf** 72 178,49 $5d^2 6s^2$ 2 8 18 32 10 2 ГАФНІЙ	**Ta** 73 180,9479 $5d^3 6s^2$ 2 8 18 32 11 2 ТАНТАЛ
	Au 79 196,9665 $5d^{10} 6s^1$ 2 18 32 18 1 ЗОЛОТО	**Hg** 80 200,59 $6s^2$ 2 18 32 18 2 РТУТЬ	**Tl** 81 204,37 $6p^1$ 2 18 32 18 3 ТАЛІЙ	**Pb** 82 207,2 $6p^2$ 2 18 32 18 4 СВИНЕЦЬ	**Bi** 83 208,9804 $6p^3$ 2 18 32 18 5 ВІСМУТ
7	**Fr** 87 [223] $7s^1$ 2 8 18 32 18 8 1 ФРАНЦІЙ	**Ra** 88 226,0254 $7s^2$ 2 8 18 32 18 8 2 РАДІЙ	**Ac** ** 89 [227] $6d^1 7s^2$ 2 8 18 32 18 9 2 АКТИНІЙ	**Ku** 104 [261] $6d^2 7s^2$ 2 8 18 32 32 18 8 2 КУРЧАТОВІЙ	**(Ns)** 105 $6d^3 7s^2$ 2 8 18 32 32 18 8 2 (НІЛЬСБОРІЙ)

* ЛАНТ

Ce 58 140,12 $4f^1 5d^1 6s^2$ 2 8 18 19 9 2 ЦЕРІЙ	**Pr** 59 140,9077 $4f^3 6s^2$ 2 8 18 21 8 2 ПРАЗЕОДИМ	**Nd** 60 144,24 $4f^4 6s^2$ 2 8 18 22 8 2 НЕОДИМ	**Pm** 61 [145] $4f^5 6s^2$ 2 8 18 23 8 2 ПРОМЕТІЙ	**Sm** 62 150,4 $4f^6 6s^2$ 2 8 18 24 8 2 САМАРІЙ	**Eu** 63 151,96 $4f^7 6s^2$ 2 8 18 25 8 2 ЄВРОПІЙ	**Gd** 64 157,25 $4f^7 5d^1 6s^2$ 2 8 18 25 9 2 ГАДОЛІНІЙ

** АКТИ

Th 90 232,038 $6d^2 7s^2$ 2 8 18 32 18 8 2 ТОРІЙ	**Pa** 91 231,0359 $5f^2 6d^1 7s^2$ 2 8 18 20 32 18 8 2 ПРОТАКТИНІЙ	**U** 92 238,029 $5f^3 6d^1 7s^2$ 2 8 18 21 32 18 8 2 УРАН	**Np** 93 237,0482 $5f^4 6d^1 7s^2$ 2 8 18 22 32 18 8 2 НЕПТУНІЙ	**Pu** 94 [244] $5f^6 7s^2$ 2 8 18 24 32 18 8 2 ПЛУТОНІЙ	**Am** 95 [243] $5f^7 7s^2$ 2 8 18 25 32 18 8 2 АМЕРИЦІЙ	**Cm** 96 [247] $5f^7 6d^1 7s^2$ 2 8 18 25 32 18 8 2 КЮРІЙ

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

VI	VII	VIII		
	1 **H** 1.0079 — $1s^1$ — 1 — ВОДЕНЬ	2 **He** 4.00260 — $1s^2$ — 2 — ГЕЛІЙ	1	
8 **O** 15.9994 — $2p^4$ — 6, 2 — КИСЕНЬ	9 **F** 18.99840 — $2p^5$ — 7, 2 — ФТОР	10 **Ne** 20.179 — $2p^6$ — 8, 2 — НЕОН	2	
16 **S** 32.06 — $3p^4$ — 6, 8, 2 — СІРКА	17 **Cl** 35.453 — $3p^5$ — 7, 8, 2 — ХЛОР	18 **Ar** 39.948 — $3p^6$ — 8, 8, 2 — АРГОН	3	
Cr 51.996 — $3d^5 4s^1$ — 24: 1, 13, 8, 2 — ХРОМ	**Mn** 54.9380 — $3d^5 4s^2$ — 25: 2, 13, 8, 2 — МАРГАНЕЦЬ	**Fe** 55.847 — $3d^6 4s^2$ — 26: 2, 14, 8, 2 — ЗАЛІЗО	**Co** 58.9332 — $3d^7 4s^2$ — 27: 2, 15, 8, 2 — КОБАЛЬТ	**Ni** 58.71 — $3d^8 4s^2$ — 28: 2, 16, 8, 2 — НІКЕЛЬ
34 **Se** 78.96 — $4p^4$ — 6, 18, 8, 2 — СЕЛЕН	35 **Br** 79.904 — $4p^5$ — 7, 18, 8, 2 — БРОМ	36 **Kr** 83.80 — $4p^6$ — 8, 18, 8, 2 — КРИПТОН	4	
Mo 95.94 — $4d^5 5s^1$ — 42: 1, 13, 18, 8, 2 — МОЛІБДЕН	**Tc** 98.9062 — $4d^5 5s^2$ — 43: 2, 13, 18, 8, 2 — ТЕХНЕЦІЙ	**Ru** 101.07 — $4d^7 5s^1$ — 44: 1, 15, 18, 8, 2 — РУТЕНІЙ	**Rh** 102.9055 — $4d^8 5s^1$ — 45: 1, 16, 18, 8, 2 — РОДІЙ	**Pd** 106.4 — $4d^{10} 5s^0$ — 46: 0, 18, 18, 8, 2 — ПАЛАДІЙ
52 **Te** 127.60 — $5p^4$ — 6, 18, 18, 8, 2 — ТЕЛУР	53 **I** 126.9045 — $5p^5$ — 7, 18, 18, 8, 2 — ЙОД	54 **Xe** 131.30 — $5p^6$ — 8, 18, 18, 8, 2 — КСЕНОН	5	
W 183.85 — $5d^4 6s^2$ — 74: 2, 12, 32, 18, 8, 2 — ВОЛЬФРАМ	**Re** 186.2 — $5d^5 6s^2$ — 75: 2, 13, 32, 18, 8, 2 — РЕНІЙ	**Os** 190.2 — $5d^6 6s^2$ — 76: 2, 14, 32, 18, 8, 2 — ОСМІЙ	**Ir** 192.22 — $5d^7 6s^2$ — 77: 2, 15, 32, 18, 8, 2 — ІРИДІЙ	**Pt** 195.09 — $5d^9 6s^1$ — 78: 1, 17, 32, 18, 8, 2 — ПЛАТИНА
84 **Po** (209) — $6p^4$ — 6, 18, 32, 18, 8, 2 — ПОЛОНІЙ	85 **At** (210) — $6p^5$ — 7, 18, 32, 18, 8, 2 — АСТАТ	86 **Rn** (222) — $6p^6$ — 8, 18, 32, 18, 8, 2 — РАДОН	6	
106				

Символ елемента — Атомний номер

U 92

Атомна маса — 238,029

Розподіл електронів по рівнях — 2, 9, 21, 32, 18, 8, 2

$5f^3 6d^1 7s^2$

Назва елемента — УРАН

Розподіл електронів по підрівнях, що забудовуються

А Н О Ї Д И

Tb 65 — 158.9254 — $4f^9 6s^2$ — 2, 8, 27, 18, 8, 2 — ТЕРБІЙ	**Dy** 66 — 162.50 — $4f^{10} 6s^2$ — 2, 8, 28, 18, 8, 2 — ДИСПРОЗІЙ	**Ho** 67 — 164.9304 — $4f^{11} 6s^2$ — 2, 8, 29, 18, 8, 2 — ГОЛЬМІЙ	**Er** 68 — 167.26 — $4f^{12} 6s^2$ — 2, 8, 30, 18, 8, 2 — ЕРБІЙ	**Tm** 69 — 168.9342 — $4f^{13} 6s^2$ — 2, 8, 31, 18, 8, 2 — ТУЛІЙ	**Yb** 70 — 173.04 — $4f^{14} 6s^2$ — 2, 8, 32, 18, 8, 2 — ІТЕРБІЙ	**Lu** 71 — 174.97 — $5d^1 6s^2$ — 2, 9, 32, 18, 8, 2 — ЛЮТЕЦІЙ

Н О Ї Д И

Bk 97 — (247) — $5f^8 6d^1 7s^2$ — 2, 9, 26, 32, 18, 8, 2 — БЕРКЛІЙ	**Cf** 98 — (251) — $5f^{10} 7s^2$ — 2, 8, 28, 32, 18, 8, 2 — КАЛІФОРНІЙ	**Es** 99 — (254) — $5f^{11} 7s^2$ — 2, 8, 29, 32, 18, 8, 2 — ЕЙНШТЕЙНІЙ	**Fm** 100 — (257) — $5f^{12} 7s^2$ — 2, 8, 30, 32, 18, 8, 2 — ФЕРМІЙ	**Md** 101 — (258) — $5f^{13} 7s^2$ — 2, 8, 31, 32, 18, 8, 2 — МЕНДЕЛЄВІЙ	**(No)** 102 — (255) — $5f^{14} 7s^2$ — 2, 8, 32, 32, 18, 8, 2 — (НОБЕЛІЙ)	**(Lr)** 103 — (256) — $6d^1 7s^2$ — 2, 9, 32, 32, 18, 8, 2 — (ЛОУРЕНСІЙ)

І. Г. Хомченко

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

Затверджено Міністерством освіти України як підручник для підготовки молодших спеціалістів

Переклала з російської
М. Д. Михайлова

КИЇВ
«ВИЩА ШКОЛА»
1993

ББК 24.1я723
Х76
УДК 54(075.3)

Перекладено за виданням: **Хомченко И. Г.** Общая химия: Учеб. для техникумов.— М.: Химия, 1987.— 464 с.

Редакція літератури з сільського господарства і хімії
Редактор *Л. Є. Канівець*

Хомченко І. Г.

Х76 Загальна хімія: Підруч. / Пер. з рос. М. Д. Михайлової.— К.: Вища шк., 1993.— 424 с.: іл.
ISBN 5-11-003851-1

Викладено основні поняття та закони хімії, теорію будови атома, вчення про хімічний зв'язок, теорію розчинів та електрохімічних процесів. Описано властивості неорганічних сполук. У розділі, присвяченому органічній хімії, розглянуто теорію хімічної будови органічних сполук О. М. Бутлерова та властивості органічних сполук окремих класів.

Для підготовки молодших спеціалістів.

Х $\frac{1703000000 - 109}{211-93}$ 214 — 92

ISBN 5-11-003851-1

ББК 24.1я723

© Издательство «Химия», 1987
© Переклад на українську мову, М. Д. Михайлова, 1993

ПЕРЕДМОВА

Підручник вміщує три розділи: «Теоретичні основи хімії», «Неорганічна хімія» та «Органічна хімія». Незважаючи на стислий характер викладу, у підручнику розглянуто всі розділи загальної хімії.

Значну увагу приділено теоретичним темам: будові атома, вченню про хімічний зв'язок, властивостям розчинів, електрохімії, будові органічних сполук. У книзі дано весь матеріал, необхідний для підготовки молодших спеціалістів до вивчення предметів «Фізична хімія», «Аналітична хімія» та деяких спеціальних.

У підручнику відображено найважливіші досягнення сучасної хімії і хімічної технології. Розглянуто методи розділення подібних за властивостями речовин, способи очистки речовин, неводні розчини, іоніти, джерела струму, корозію металів та боротьбу з нею, силікатні матеріали, добування полімерів та їх модифікацію, нафтопереробку.

Автор чітко дотримувався Міжнародної системи одиниць (СІ). Використано прийняті стандарти на позначення фізичних величин. Назви сполук дано відповідно до сучасної міжнародної номенклатури неорганічних та органічних сполук, однак для багатьох речовин збережено також тривіальні назви, які все ще широко використовуються у хімічній та хіміко-технологічній літературі.

ВСТУП

§ 1. ПРЕДМЕТ ХІМІЇ

Хімія належить до природничих наук, що вивчають матеріальний світ, який нас оточує. Матеріальні об'єкти, що становлять предмет вивчення хімії,— це хімічні елементи та їхні різноманітні сполуки. В наш час відомо понад сто хімічних елементів і понад чотири мільйони їхніх сполук.

Всі об'єкти матеріального світу перебувають у безперервному русі (змінюються). Існують різні форми руху матерії, у тому числі хімічна форма руху, яка також є предметом вивчення хімії. До хімічної форми руху матерії належать різноманітні хімічні реакції (перетворення речовин).

Отже, *хімія — це наука про властивості хімічних елементів та їхніх сполук і про закономірності перетворення речовин.*

Хімія взаємозв'язана з іншими природничими науками, особливо з такими, як фізика, біологія, геологія. Все ширше проникають у хімію математичні методи, електронно-обчислювальна техніка.

У наш час у хімії виділився ряд самостійних розділів, найважливіші серед яких — неорганічна хімія, органічна хімія, фізична хімія, хімія полімерів, аналітична хімія.

§ 2. РОЛЬ ХІМІЇ В РОЗВИТКУ НАРОДНОГО ГОСПОДАРСТВА

Один з основних напрямів науково-технічного прогресу — хімізація народного господарства. Хімізація — це широке використання хімічних продуктів і хімічних методів технології.

Протягом усього свого розвитку хімія служить людині в її практичній діяльності. Ще задовго до нової ери виникли ремесла, в основі яких лежали хімічні процеси: добування металів, скла, кераміки, барвників. У середні віки великого поширення набула алхімія. Основною задачею алхіміків було перетворення неблагородних металів на благородні за допомогою фантастичної речовини («філософського каменю»). До знач-

них прогресивних досягнень алхіміків слід віднести відкриття ряду речовин, таких як сірчана, соляна, фосфорна кислоти, фосфор, сурма, селітра, та розробку методик хімічних операцій (перегонка речовин, фільтрування).

Роль сучасної хімії у різних галузях промисловості і сільського господарства виключно велика. Без розвитку хімії неможливий розвиток паливно-енергетичного комплексу, металургії, транспорту, зв'язку, будівництва, електроніки, сфери побуту та послуг тощо. Хімічна індустрія постачає народне господарство різними матеріалами та сировиною. Це кислоти, луги, розчинники, паливо, масла, пластмаси, хімічні волокна, синтетичні каучуки, мінеральні добрива тощо. У різних галузях промисловості використовуються хімічні методи, наприклад каталіз (прискорення процесів), захист металів від корозії, обробка деталей хімічним способом.

Виключно велике значення хімії в енергетиці, яка використовує енергію хімічних реакцій. У зв'язку з виснаженням природних запасів нафти зростає споживання синтетичного палива, яке виробляє хімічна індустрія. Істотної економії нафти можна досягти, впроваджуючи нові процеси добування рідкого палива з бурого та кам'яного вугілля.

Хімізація народного господарства включає застосування мінеральних добрив, хімічних засобів захисту рослин, регуляторів росту рослин, кормових добавок.

Велику роль відіграє хімія у розвитку фармацевтичної промисловості: основну частину всіх лікарських препаратів добувають штучно.

Все ширше хімічні продукти проникають у сферу побуту та послуг. Це синтетичні мийні засоби, лаки, фарби, дезинфікуючі препарати.

§ 3. ХІМІЧНА ПРОМИСЛОВІСТЬ І ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Бурхливий розвиток промисловості, в тому числі й хімічної, створив серйозну проблему, а саме, проблему захисту навколишнього середовища.

Хімічна промисловість стоїть на четвертому місці серед галузей, що найбільше забруднюють навколишнє середовище (після паливної енергетики, металургії та автомобільного транспорту). Забруднення відбувається за рахунок викиду в атмосферу та водоймища відходів

виробництва, що містять шкідливі речовини. Найнебезпечнішими речовинами, що потрапляють в атмосферу з газовими викидами, є оксиди вуглецю, сірки, азоту, сірководень, вуглеводні тощо. Водоймища забруднюються промисловими стічними водами.

Разом з тим хімія робить великий внесок у справу захисту навколишнього середовища. На основі хімічних речовин і хімічних процесів створюють методи контролю забрудненості і засоби очистки повітря, стічних вод, різних технологічних середовищ та інших об'єктів. За їх допомогою вміст шкідливих домішок у викидах зменшується до гранично допустимих концентрацій.

Важливе значення для охорони природи має вдосконалення процесів хімічної технології. Одним із основних шляхів вирішення проблеми захисту навколишнього середовища є впровадження маловідходних технологічних процесів. Для створення таких виробництв насамперед необхідні методи раціональної переробки промислових відходів. Наприклад, у процесі добування мінеральних добрив утворюється значна кількість твердого відходу — фосфогіпсу. Розроблені способи його використання у виробництві цементу та інших будівельних матеріалів.

Частина І

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ХІМІЇ

Розділ 1

ДЕЯКІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ

§ 1.1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЕ ВЧЕННЯ. АГРЕГАТНІ СТАНИ РЕЧОВИН

Уявлення про атоми як про найдрібніші частинки, з яких складаються всі речовини, існували ще в глибокій давнині. У XVIII ст. ці уявлення було покладено в основу створення хімії як природничої науки і сприяли остаточному відділенню її від алхімії. В міру розвитку наукових уявлень про склад речовини і встановлення закономірностей перебігу хімічних процесів було введено поняття про молекули як про найдрібніші частинки, що здатні самостійно існувати і брати участь у хімічних реакціях.

Великий внесок у розвиток атомно-молекулярного вчення зробили видатні російські та зарубіжні вчені М. В. Ломоносов, А. Л. Лавуазьє, Ж. Л. Пруст, Дж. Дальтон, А. Авогадро, С. Канніццаро, Й. Я. Берцеліус, Д. І. Менделєєв, О. М. Бутлеров. Остаточно атомно-молекулярне вчення сформувалось як наукова теорія в середині XIX ст. Розглянемо його основні положення.

1. Всі речовини складаються з атомів, молекул або іонів. А т о м — це найменша частинка хімічного елемента, яка є носієм його властивостей. Атом є електронейтральною частинкою, що складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів.

М о л е к у л а — це найменша частинка речовини, яка має її властивості і складається із сполучених між собою атомів. До складу молекули можуть входити атоми одного або кількох хімічних елементів. Число атомів у молекулі може становити від двох до кількох сотень тисяч і мільйонів.

І о н — електрично заряджена частинка, яка утворюється при відщепленні або приєднанні електронів атомами або молекулами.

2. Всі молекули, атоми й іони, що входять до складу речовини, перебувають у безперервному русі. З точки зору атомно-молекулярного вчення цей рух зумовлений запасом теплової енергії, яку має кожна речовина (тепловий

рух). Під час перебігу хімічних реакцій атоми переходять від одних речовин до інших (перегруповуються), внаслідок чого утворюються нові сполуки.

3. Всі речовини поділяються на прості і складні. Прості речовини складаються з атомів одного хімічного елемента. Прикладами таких речовин можуть бути водень (молекула H_2), кисень (молекула O_2), хлор (молекула Cl_2). До простих речовин належать метали, наприклад залізо, мідь, натрій.

Деякі хімічні елементи утворюють кілька простих речовин. Це явище дістало назву а л о т р о п і ї. Наприклад, кисень має дві алотропічні модифікації (або видозміни), які відрізняються за складом молекул: кисень O_2 й озон O_3. Алотропічні видозміни елемента вуглецю — алмаз і графіт — мають різну будову кристалів.

Складні речовини складаються з атомів різних елементів. Прикладами складних речовин можуть бути хлороводень HCl, вода H_2O, хлорид натрію NaCl, сірчана кислота H_2SO_4.

Речовини, з якими доводиться стикатися на практиці, не є чистими: вони містять малі (іноді дуже незначні) домішки інших речовин, тобто є сумішами. У суміші речовини зберігають свої індивідуальні властивості і можуть бути з неї виділені.

Залежно від фізичних умов (температури і тиску) речовини можуть перебувати у кількох агрегатних станах: газоподібному, рідкому, твердому (кристалічному або аморфному), плазмовому.

У газах відстані між частинками — молекулами й атомами — великі. Внаслідок цього газоподібний стан характеризується слабкою взаємодією частинок і невпорядкованим їх розміщенням (частинки вільно рухаються і займають весь наданий їм об'єм).

У рідинах частинки розміщені значно ближче одна до одної, тому взаємодія між ними сильніша, ніж у газах. На відміну від газів рідини зберігають певний об'єм. Структура рідини характеризується певним порядком у розміщенні частинок, однак він постійно змінюється внаслідок теплового руху частинок.

Найбільш упорядкованим є кристалічний стан — найважливіший стан твердих тіл. Структуру кристалічних речовин можна подати за допомогою к р и с т а л і ч н о ї р е ш і т к и — певного просторового розміщення частинок (атомів, молекул або іонів). Приклад кристалічної решітки дано на рис. 1.1.

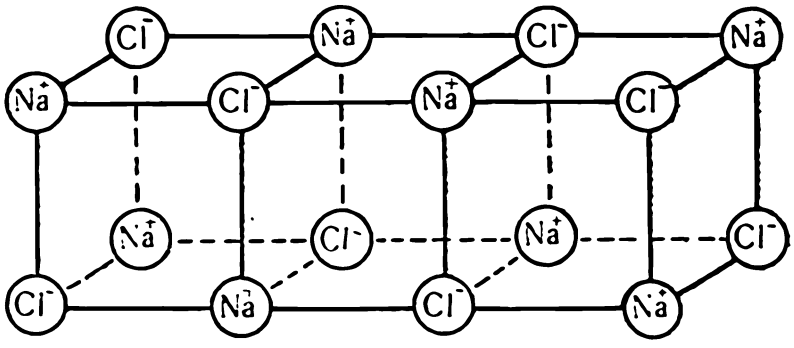


Рис. 1.1. Будова кристала хлориду натрію

Більшість твердих речовин мають кристалічні решітки, утворені атомами або іонами; виділити окремі молекули у таких структурах неможливо. Такі речовини звичайно називають речовинами з немолекулярною структурою. Немолекулярну структуру мають багато речовин у кристалічному стані, наприклад метали, кислоти, гідроксиди, солі. Для речовин немолекулярної будови прийнято записувати формулу умовної молекули, яка показує співвідношення чисел атомів у речовині. Наприклад, хімічна формула хлориду натрію NaCl. Важлива ознака кристалічних речовин — наявність певної температури плавлення.

Менше поширений для твердих тіл аморфний стан. На відміну від кристалічних тіл речовини в аморфному стані не мають чітко регулярної впорядкованої будови і певної температури плавлення (при нагріванні вони розм'якшуються і поступово переходять у рідкий стан).

Стан плазми досягається при високих температурах, коли речовини випаровуються, розщеплюються на атоми, які перетворюються на іони. Отже, плазма — це іонізований газ.

§ 1.2. МАСА АТОМІВ І МОЛЕКУЛ

Поняття «атомна маса» і «молекулярна маса» були введені в хімію задовго до того, як навчились точно визначати їхні значення. Масу атомів і молекул прийнято подавати у вигляді відносних величин, визначених відносно маси атома якого-небудь одного хімічного елемента. Це так звані відносні атомні і молекулярні маси, або просто атомні і молекулярні маси.

Атомні і молекулярні маси виражають в атомних одиницях маси (а.о.м.). Тепер за атомну одиницю маси приймається 1/12 частина маси атома вуглецю-12 (нуклід ^{12}C), що становить $1{,}66 \cdot 10^{-27}$ кг.

Маса нукліда ^{12}C точно виміряна, вона дорівнює $1{,}993 \cdot 10^{-26}$ кг. Звідси виходить, що а.о.м. становить $1{,}993 \cdot 10^{-26} \cdot 1/12$ кг $= 1{,}66 \cdot 10^{-27}$ кг.

Букви «а.о.м.» біля числового значення відносної маси звичайно не зазначають.

Отже, щоб обчислити відносну масу атома, потрібно знайти відношення маси атома до 1/12 частини маси атома вуглецю-12. Наприклад, установлено, що маса атома нукліда фтору ^{19}F дорівнює $3{,}1553 \cdot 10^{-26}$ кг. Тоді відносна маса цього атома $A_r(^{19}F)$ становитиме:

$$A_r(^{19}F) = \frac{3{,}1553 \cdot 10^{-26}}{1{,}66 \cdot 10^{-27}} \approx 18{,}998.$$

Майже кожний хімічний елемент має в природі атоми з різною масою, які називаються ізотопами даного елемента. Так, ізотопами хлору є атоми з відносною масою приблизно 35 і 37. У природі близько 76 % усіх атомів хлору мають масу 35, а 24 % — 37. Відносна атомна маса хімічного елемента дорівнює середньому арифметичному відносних мас атомів окремих ізотопів з урахуванням їх поширеності у природі. Так, відносна атомна маса елемента хлору приблизно дорівнює:

$$A_r(Cl) = 0{,}76 \cdot 35 + 0{,}24 \cdot 37 \approx 35{,}5.$$

Відносні атомні маси є важливою характеристикою хімічних елементів. Вони наведені в періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва (див. форзац книги). У цій книзі при розв'язуванні задач використовуються, як правило, заокруглені значення атомних мас елементів.

Відносну молекулярну масу M_r можна обчислити, додавши відносні атомні маси A_r елементів, з яких складається молекула, з урахуванням числа атомів, що входять до складу молекули, наприклад:

$$M_r(CO_2) = A_r(C) + 2A_r(O);\ M_r(CO_2) = 12 + 2 \cdot 16 = 44.$$

Для речовин з кристалічною (немолекулярною) структурою відносну молекулярну масу обчислюють для умовної молекули, склад якої відповідає найпростішій формулі (див. § 1.1).

Задачі

1. Обчисліть масу (в кг) атома сірки ^{32}S.
2. Визначте відносні молекулярні маси таких речовин: P_2O_5, $CaCl_2$ і H_2SO_4.

§ 1.3. КІЛЬКІСТЬ РЕЧОВИНИ. МОЛЯРНА МАСА

Однією з основних фізичних величин є кількість речовини. Відповідно до Міжнародної системи одиниць (СІ) одиницею кількості речовини є моль.

Моль — кількість речовини, яка містить стільки структурних одиниць (тобто атомів, молекул, іонів, електронів), скільки міститься атомів у 12 г нукліда вуглецю-12.

Число атомів у 12 г ^{12}C відоме, воно дорівнює $6{,}02 \cdot 10^{23}$. Стала величина $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$ називається сталою Авогадро. Вона показує число структурних одиниць в одному молі будь-якої речовини. Тому можна сказати, що моль — це кількість речовини, що містить $6{,}02 \cdot 10^{23}$ структурних одиниць (атомів, молекул, іонів) даної речовини.

Поняття «моль» можна застосовувати до будь-яких речовин. Так, 1 моль атомарного водню містить $6{,}02 \cdot 10^{23}$ атомів H; 1 моль молекулярного водню — це $6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2, до складу яких входять $2 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}$ атомів H, тобто 2 моль атомарного водню.

Для речовин, що перебувають у кристалічному стані, структурна одиниця відповідає найпростішій умовній формулі речовини. Наприклад, 1 моль хлориду натрію містить $6{,}02 \cdot 10^{23}$ умовних частинок NaCl, тобто $6{,}02 \cdot 10^{23}$ атомів натрію і $6{,}02 \cdot 10^{23}$ атомів хлору.

Якщо число структурних одиниць речовини B відоме [позначимо це число $N(B)$], то кількість цієї речовини $n(B)$ можна обчислити за формулою:

$$n(B) = N(B)/N_A. \qquad (1.1)$$

Відношення маси речовини до її кількості називається молярною масою цієї речовини

$$M(B) = m(B)/n(B), \qquad (1.2)$$

де $M(B)$ — молярна маса речовини B; $m(B)$ — маса речовини B; $n(B)$ — кількість речовини B.

Одиниця СІ молярної маси — кг/моль або г/моль.

Молярна маса речовини (у г/моль) чисельно дорівнює відносній атомній або молекулярній масі цієї речовини. Відносна атомна маса кисню дорівнює 16, отже, молярна маса атомарного кисню становить 16 г/моль, а молярна маса кисню O_2 дорівнює 32 г/моль.

Розглянемо приклади задач, у яких використовуються кількість речовини і молярна маса.

Приклад 1. Визначте кількість речовини, що міститься в оксиді сірки (IV) SO_2 масою 8 г.

Розв'язок. Визначаємо відносну молекулярну і молярну маси оксиду сірки (IV):

$$M_r(SO_2) = A_r(S) + 2A_r(O);$$

$$M_r(SO_2) = 32 + 2 \cdot 16 = 64; \; M(SO_2) = 64 \text{ г/моль}.$$

Використовуючи формулу (1.2), визначаємо кількість речовини, що відповідає 8 г оксиду сірки (IV):

$$n(SO_2) = m(SO_2)/M(SO_2);$$
$$n(SO_2) = 8/64 \text{ моль} = 0{,}125 \text{ моль}.$$

Приклад 2. Яку масу має бромоводень HBr, якщо кількість цієї речовини становить 0,2 моль?

Розв'язок. Визначаємо відносну молекулярну і молярну маси бромоводню:

$$M_r(HBr) = A_r(H) + A_r(Br);\ M_r(HBr) = 1 + 80 = 81;$$
$$M(HBr) = 81 \text{ г/моль}.$$

Використовуючи формулу (1.2), знаходимо масу бромоводню:

$$m(HBr) = M(HBr)n(HBr);\ m(HBr) = 81 \cdot 0{,}2 \text{ г} = 16{,}2 \text{ г}.$$

Задачі

1. Яку масу має сірководень H_2S, якщо кількість цієї речовини дорівнює 2 моль? *Відповідь:* 68 г.
2. Обчисліть кількість речовини, що міститься у хлорі Cl_2 масою 21,3 г. *Відповідь:* 0,3 моль.

§ 1.4. ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ ТА ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ

Хімічна реакція, або хімічне перетворення,— це процес, при якому з одних речовин утворюються інші речовини. Під час хімічних реакцій не відбувається перетворення атомів одних хімічних елементів на інші. Перетворення, в результаті яких утворюються атоми нових елементів (так звані ядерні реакції), є предметом вивчення ядерної фізики.

Залежно від характеру процесу розрізняють кілька типів хімічних реакцій: реакції розкладу, сполучення, обміну, заміщення і нейтралізації.

Реакцією розкладу називається процес, при якому з однієї речовини утворюється дві або кілька інших. Приклади реакцій цього типу:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2;\ 2HgO = 2Hg + O_2.$$

Внаслідок реакцій сполучення з двох або кількох речовин утворюється одна нова:

$$H_2 + I_2 = 2HI;\ CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Реакціями обміну називаються процеси, при яких реагуючі речовини обмінюються складовими частинами. Наприклад:

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O;$$
$$BaCl_2 + K_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2KCl.$$

Окремим випадком реакцій обміну є **реакції нейтралізації**, які являють собою взаємодію кислот з основами:

$$KOH + HCl = KCl + H_2O;$$
$$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O.$$

Реакції заміщення відбуваються за участю простої і складної речовин, в результаті утворюються нові проста і складна речовини:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2;$$
$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2.$$

Внаслідок хімічних реакцій відбувається виділення або поглинання теплоти. Реакції, що відбуваються з виділенням теплоти, називаються **екзотермічними**, з поглинанням теплоти — **ендотермічними**. Виділена або поглинута теплота при даних кількостях реагуючих речовин називається **тепловим ефектом реакції**.

Теплові ефекти прийнято зазначати в термохімічних рівняннях хімічних реакцій, використовуючи значення ентальпії (теплоємності) системи ΔH.

Якщо $\Delta H < 0$, то теплота виділяється, тобто реакція екзотермічна; для ендотермічних реакцій $\Delta H > 0$. У термохімічних рівняннях записують також агрегатний стан речовин; (к) — кристалічний; (р) — рідкий; (г) — газоподібний; тепловий ефект реакції залежить від стану речовин.

Розглянемо термохімічне рівняння реакції водню з киснем:

$$2H_2\,(г) + O_2\,(г) = 2H_2O, \qquad \Delta H = -241{,}8\ кДж/моль.$$

Цей запис означає, що при взаємодії 2 моль водню з 1 моль кисню утворюються 2 моль води у газоподібному стані; при цьому виділяється 483,6 (241,8·2) кДж теплоти.

Існує класифікація хімічних реакцій за ознакою їх оборотності. Реакції, що відбуваються в одному напрямку і забезпечують практично повне перетворення вихідних речовин на продукти, є **необоротними**. **Оборотні реакції** відбуваються в двох протилежних напрямках і не відбуваються до кінця в жодному з них. У рівняннях оборотних реакцій часто замість знака «дорівнює» ставлять знак оборотності ($\rightleftharpoons$).

Приклад необоротної реакції — реакція обміну, що супроводжується осадженням практично нерозчинної речовини:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl.$$

Прикладом оборотного процесу може бути взаємодія азоту з воднем, що супроводжується утворенням аміаку NH_3:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3.$$

Розрізняють також гомогенні і гетерогенні реакції. Гомогенні реакції відбуваються в однорідному середовищі, наприклад у газі, розчині. Гетерогенні реакції відбуваються на межі поділу фаз (тобто складових частин реакційної системи, що відрізняються за властивостями і відокремлені одна від одної поверхнею); прикладом гетерогенної реакції є хімічна взаємодія між твердою речовиною і рідиною.

Задачі

1. Наведіть приклади рівнянь реакцій обміну, заміщення, розкладу, сполучення і нейтралізації.
2. Вкажіть, які з наведених нижче рівнянь відповідають екзотермічним реакціям, а які — ендотермічним:

а) $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$, $\Delta H = -89$ кДж/моль;

б) $2SO_3 = 2SO_2 + O_2$, $\Delta H = 142$ кДж/моль;

в) $H_2 + Br_2 = 2HBr$, $\Delta H = -34$ кДж/моль;

г) $CaCO_3 = CaO + CO_2$, $\Delta H = 177$ кДж/моль.

§ 1.5. ЗАКОН ЗБЕРЕЖЕННЯ МАСИ

У 1748 р. М. В. Ломоносов сформулював положення, яке в подальшому відіграло велику роль у розвитку хімії і дістало назву закону збереження маси: *маса речовин, що вступають у хімічну реакцію, дорівнює масі речовин, що утворюються в результаті реакції.*

Наприклад, якщо в реакцію

$$K_2S + CuCl_2 = CuS\downarrow + 2KCl$$

вступили сульфід калію і хлорид міді (II) загальною масою 7 г, то в результаті утворяться сульфід міді (II) і хлорид калію, загальна маса яких також дорівнює 7 г.

Пізніше М. В. Ломоносов експериментально підтвердив правильність своїх висновків. Незалежно від М. В. Ломоносова закон збереження маси був сформульований пізніше французьким хіміком А. Лавуазьє.

Закон збереження маси можна пояснити з позицій атомно-молекулярного вчення: при хімічних реакціях кількість атомів усіх видів залишається незмінною, оскільки атоми не утворюються з нічого і не щезають. Оскільки маса даного атома стала, то й загальна маса вихідних речовин,

що складаються з цих атомів, дорівнює масі продуктів реакції, що складаються з того самого набору атомів.

Закон збереження маси дає матеріальну основу для складання рівнянь хімічних реакцій і проведення розрахунків за хімічними рівняннями.

Приклад 1. Складіть рівняння реакції між хлоридом кальцію $CaCl_2$ і фосфатом калію K_3PO_4.

Розв'язок. Запишемо схему реакції:

$$CaCl_2 + K_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + KCl.$$

Згідно з законом збереження маси сумарні маси вихідних речовин і продуктів реакції повинні бути однаковими. Тому число молів атомів кожного виду повинно бути однаковим у правій і лівій частинах рівняння реакції. У правій частині схеми — три молі атомів кальцію і два молі атомів фосфору, тому необхідно перед формулою $CaCl_2$ у лівій частині поставити коефіцієнт 3, а перед K_3PO_4 — 2. Для урівнювання числа молів атомів хлору і калію у лівій і правій частинах рівняння поставимо коефіцієнт 6 перед формулою KCl. Дістанемо рівняння

$$3CaCl_2 + 2K_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 6KCl.$$

Приклад 2. Визначте масу йоду, який можна добути при пропусканні хлору крізь розчин, що містить 8,3 г йодиду калію.

Розв'язок. Складемо рівняння реакції між хлором і йодидом калію:

$$2KI + Cl_2 = I_2 + 2KCl.$$

Молярні маси йодиду калію і хлору відповідно дорівнюють: $M(KI) = 166$ г/моль, $M(I) = 254$ г/моль.

Визначимо кількість речовини KI, яка міститься у вихідному розчині, використовуючи формулу (1.2):

$$n(KI) = m(KI)/M(KI);\ n(KI) = 8{,}3/166 \text{ моль} = 0{,}05 \text{ моль}.$$

З рівняння реакції випливає, що з 2 моль KI можна добути 1 моль I_2, отже, $n(KI)/n(I_2) = 2/1 = 2$. Звідси $n(I_2) = n(KI)/2$; $n(I_2) = 0{,}05/2$ моль $= 0{,}025$ моль.

Визначаємо масу йоду, який можна добути в результаті реакції:

$$m(I_2) = n(I_2)m(I_2);\ M(I_2) = 0{,}025 \cdot 254 \text{ г} = 6{,}35 \text{ г}.$$

Задачі

1. Складіть рівняння реакцій:

а) $Cu(OH)_2 + HCl \rightarrow \ldots$; в) $BaCl_2 + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow \ldots$;

б) $FeCl_3 + KOH \rightarrow \ldots$; г) $P_2O_5 + H_2O \rightarrow H_3PO_4$.

2. Визначте масу сульфату барію, який утворюється під дією сірчаної кислоти, взятої з надлишком, на розчин, що містить хлорид барію масою 10,4 г. *Відповідь:* 10,85 г.

§ 1.6. ЗАКОН СТАЛОСТІ СКЛАДУ

На початку XIX ст. французький вчений Ж. Пруст сформулював закон сталості складу: *речовини мають сталий якісний і кількісний склад незалежно від способу їх добування.*

Спочатку цей закон вважався загальним, його поширювали на всі хімічні речовини. З розвитком хімії виявилось, що цей закон не є загальним. Багато кристалічних речовин немолекулярної будови можуть мати різний кількісний склад залежно від способу їх добування. Наприклад, оксид заліза (II), найпростішу формулу якого звичайно подають у вигляді FeO, в дійсності може мати склад $Fe_{0,89}O$; $Fe_{0,91}O$; $Fe_{0,93}O$ тощо.

Речовини, для яких справджується закон сталості складу, називаються сполуками сталого складу, або дальтонідами, на відміну від сполук змінного складу, або бертолідів.

До дальтонідів належать речовини з молекулярною структурою, наприклад H_2O, SO_2, H_2S, HCl. Так, у сірководні незалежно від того, яким способом він добутий, масова частка водню завжди становить 5,88 %, сірки — 94,12 %.

Більшість бертолідів мають кристалічну структуру. Багато сполук змінного складу утворюють метали з киснем, сіркою, азотом, фосфором, вуглецем.

Отже, точніше закон сталості складу слід формулювати так: *хімічні сполуки з молекулярною структурою мають сталий якісний і кількісний склад незалежно від способу їх добування.*

§ 1.7. ЗАКОН АВОГАДРО

Закон, сформульований італійським вченим А. Авогадро (закон Авогадро), звучить так: *в однакових об'ємах будь-яких газів за однакових зовнішніх умов (температура і тиск) міститься однакове число молекул.*

Цей закон має важливі наслідки. Оскільки 1 моль будь-якого газу містить N_A молекул (див. § 1.2), то *1 моль будь-якого газу за сталих умов завжди займає один і той самий об'єм.* За нормальних умов, тобто при температурі 273,15 К ($\approx$273 К) або 0 °С і тиску 101 325 Па ($\approx$ 101,3 кПа), об'єм 1 моль будь-якого газу дорівнює 22,4 л. Стала $V_м^0 = 22{,}4$ л/моль називається молярним об'ємом газу за нормальних умов. За будь-яких умов *молярний об'єм газу дорівнює відношенню об'єму газу за даних умов до кількості речовини цього газу:*

$$V_м = V(B)/n(B); \qquad (1.3)$$

$$V_м^0 = V^0(B)/n(B), \qquad (1.4)$$

де $V_м$ і $V(B)$ — відповідно молярний об'єм і об'єм газу B за будь-яких умов; $V^0(B)$ — об'єм газу B за нормальних умов; $n(B)$ — кількість речовини газу B.

Слід зазначити, що закон Авогадро справедливий для ідеальних газів[1]. Для реальних газів спостерігаються відхилення від закону: молярний об'єм деяких газів за нормальних умов дещо менший за 22,4 л/моль. Наприклад, для хлороводню він становить 22,2 л/моль, для хлору — 22,0 л/моль. У цій книзі значення молярного об'єму газів за нормальних умов вважається сталою величиною, і можливі відхилення не враховуються.

Із закону Авогадро випливає, що якщо об'єми двох газів (газ 1 і газ 2) V (1) і V (2) дорівнюють один одному за сталих умов, то однакове й число молекул кожного газу, тобто N (1) $= N$ (2), або за формулою (1.1) n (1) $N_A = n$ (2) N_A, n (1) $= n$ (2). Використавши формулу (1.2), дістанемо:

$$m\,(1)/M\,(1) = m\,(2)/M\,(2), \text{ або } m\,(1)/m\,(2) = M\,(1)/M\,(2).$$

Позначивши $m\,(1)/m\,(2) = D$, дістанемо

$$D = M\,(1)/M\,(2), \qquad (1.5)$$

де D — відносна густина першого газу (1) за другим (2); M (1) і M (2) — молярні маси газів.

Найчастіше використовують значення відносних густин газів за воднем D_{H_2} або за повітрям $D_п$:

$$D_{H_2} = M \text{ (газу)}/2; \qquad (1.6)$$

$$D_п = M \text{ (газу)}/29, \qquad (1.7)$$

де 29 г/моль — середня молярна маса повітря.

Відносні густини газів за воднем і повітрям визначають експериментально. Знаючи густину газу, можна обчислити його молярну масу.

Розглянемо приклади задач, для розв'язування яких використовуються наслідки закону Авогадро.

Приклад 1. Який об'єм за нормальних умов займе кисень масою 8 г?

Розв'язок. Молярна маса кисню дорівнює $M(O_2) = 32$ г/моль. Використовуючи формулу (1.2), визначаємо кількість речовини O_2:

$$n(O_2) = m(O_2)/M(O_2); \; n(O_2) = 8/32 \text{ моль} = 0{,}25 \text{ моль}.$$

За формулою (1.4) знаходимо об'єм газу:

$$V^0(O_2) = V^0_м n(O_2); \; V^0(O_2) = 22{,}4 \cdot 0{,}25 \text{ л} = 5{,}6 \text{ л}.$$

Приклад 2. Визначте молярну масу газоподібної речовини, якщо її густина за повітрям дорівнює 1,517.

Розв'язок. Молярну масу газу розраховуємо, використовуючи формулу (1.7):

$$M \text{ (газу)} = D_п \cdot 29; \; M \text{ (газу)} = 1{,}517 \cdot 29 \text{ г/моль} = 44{,}0 \text{ г/моль}.$$

---

[1] Ідеальний газ — ідеальна модель газу, яка припускає, що взаємодії між молекулами газу немає.

Задачі

1. Яку масу матиме водень, що займає за нормальних умов об'єм 280 л? *Відповідь:* 25 г.

2. Визначте відносну густину за воднем оксиду сірки SO_2. *Відповідь:* 32.

3. Визначте масу осаду, який утворюється при пропусканні крізь розчин, що містить надлишок нітрату срібла $AgNO_3$, бромоводню об'ємом 6,72 л (нормальні умови). *Відповідь:* 56,4 г.

1.8. ХІМІЧНИЙ ЕКВІВАЛЕНТ

Еквівалентом речовини називається деяка умовна частинка цієї речовини, яка в даній реакції сполучається з одним атомом чи іоном водню або заміщує його. Наприклад, у реакції

$$2HCl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O$$

двом атомам водню в HCl відповідає одна частина $Ca(OH)_2$. Отже, одному атому водню еквівалентна умовна частинка, що дорівнює $1/2\ Ca(OH)_2$. Це й буде еквівалентом гідроксиду кальцію. Число 1/2 носить назву фактора еквівалентності, який позначається символом $f_{екв}(B)$ (B — речовина). У наведеному прикладі $f_{екв}Ca(OH)_2 = 1/2$.

Фактор еквівалентності деяких речовин можна обчислити за простими формулами. Для кислоти фактор еквівалентності дорівнює оберненій величині її основності (число іонів H^+ у молекулі кислоти, які заміщуються в реакції на метал). Фактор еквівалентності для основи дорівнює оберненій величині її кислотності (число іонів OH^- у молекулі основи, які в реакції заміщуються на кислотні залишки):

$$f_{екв}\ (\text{кислоти}) = 1/N(H^+); \qquad (1.8)$$

$$f_{екв}\ (\text{основи}) = 1/N(OH^-). \qquad (1.9)$$

Фактор еквівалентності однієї й тієї самої речовини у різних реакціях може бути різним. Це видно з такого прикладу. В реакції нейтралізації фосфорної кислоти, що відбувається за рівнянням

$$H_3PO_4 + 3KOH = K_3PO_4 + 3H_2O,$$

три іони H^+ заміщуються на K^+, тобто $N(H^+) = 3$. Отже, згідно з формулою (1.8) фактор еквівалентності фосфорної кислоти дорівнюватиме $f_{екв}(H_3PO_4) = 1/N(H^+) = 1/3$. Якщо ж реакція відбувається за рівнянням

$$H_3PO_4 + 2KOH = K_2HPO_4 + 2H_2O,$$

то

$$(H^+) = 2 \text{ і } f_{екв}(H_3PO_4) = 1/2.$$

Для еквівалентів як умовних частинок можна обчислити молярну масу і кількість речовини.

Молярна маса еквівалента речовини B (в г/моль) — добуток фактора еквівалентності на молярну масу цієї речовини:

$$M(f_{екв}B) = f_{екв}(B)M(B). \qquad (1.10)$$

Молярну масу еквівалента можна називати також еквівалентною масою.

Кількість речовини еквівалента (в моль) — це відношення маси речовини до молярної маси її еквівалента:

$$n(f_{екв}B) = m(B)/M(f_{екв}B). \qquad (1.11)$$

Кількісні співвідношення між еквівалентами речовин, що беруть участь у хімічній реакції, задаються законом еквівалентів. Згідно з цим законом для реакції

$$A + B = C + D$$

повинно виконуватись співвідношення

$$n(f_{екв}A) = n(f_{екв}B) = n(f_{екв}C) = n(f_{екв}D),$$

тобто речовини взаємодіють і утворюються в кількостях, які дорівнюють кількостям речовин еквівалентів.

Отже, для речовин A і B, що взаємодіють, можна записати:

$$n(f_{екв}A) = n(f_{екв}B).$$

Використовуючи формулу (1.11), дістаємо

$$\frac{m(A)}{M(f_{екв}A)} = \frac{m(B)}{M(f_{екв}B)},$$

або

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M(f_{екв}A)}{M(f_{екв}B)}. \qquad (1.12)$$

Співвідношення (1.12) є наслідком закону еквівалентів. Нижче наведено приклад використання закону еквівалентів у хімічних розрахунках.

Приклад. Сірчана кислота масою 4,9 г прореагувала з гідроксидом калію масою 2,8 г. Визначте молярну масу еквівалента сірчаної кислоти і напишіть рівняння реакції.

Розв'язок. Для гідроксиду калію KOH завжди $N(OH^-) = 1$, отже, $f_{екв}(KOH) = 1$.

За формулою (1.10) обчислюємо молярну масу еквівалента KOH:

$$M(f_{екв}KOH) = f_{екв}(KOH)M(KOH);$$

$$M(f_{екв}KOH) = 1 \cdot 56 \text{ г/моль} = 56 \text{ г/моль}.$$

Використовуючи формулу (1.12), знаходимо молярну масу еквівалента сірчаної кислоти:

$$M(f_{екв}H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{m(KOH)} M(f_{екв}KOH);$$

$$M(f_{екв}H_2SO_4) = \frac{4,9}{2,8} \cdot 56 \text{ г/моль} = 98 \text{ г/моль}.$$

Фактор еквівалентності сірчаної кислоти дорівнює:

$$f_{екв}(H_2SO_4) = M(f_{екв}H_2SO_4)/M(H_2SO_4);$$

$$f_{екв}(H_2SO_4) = 98/98 = 1.$$

Отже, у даній реакції лише один атом водню в молекулі H_2SO_4 заміщується на метал. Реакція відбувається за рівнянням

$$H_2SO_4 + KOH = KHSO_4 + H_2O.$$

Задачі

1. Визначте фактор еквівалентності кислот у реакціях

а) $2H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = Ca(HSO_4)_2 + 2H_2O$;

б) $H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$.

2. Фактор еквівалентності сірчаної кислоти в реакції з гідроксидом натрію дорівнює 1/2. Яка маса гідроксиду потрібна для реакції з кислотою масою 19,6 г? *Відповідь:* 16 г.

§ 1.9. ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЙ І ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Вивчаючи хімічні процеси, можна помітити, що одні реакції відбуваються швидко, за секунди і частки секунд, інші — повільно, тривалість їх може обчислюватись годинами і добами. Наприклад, реакція водню з киснем, що приводить до утворення води, при нагріванні відбувається дуже швидко; залізо, залишене на повітрі, може піддаватись окисленню киснем протягом багатьох років.

Розділ хімії, в якому вивчаються швидкості хімічних реакцій, називається хімічною кінетикою.

Швидкість гомогенної реакції (яка відбувається в однорідному середовищі) визначається зміною кількості реагуючої речовини за одиницю часу в даному об'ємі. Наприклад, якщо в момент часу t_1 в об'ємі V містилось $n_1(B)$ моль речовини B, а в момент часу t_2 в тому самому об'ємі кількість речовини B дорівнює $n_2(B)$ моль, то швидкість реакції v становитиме:

$$v = \frac{n_2(B) - n_1(B)}{V(t_2 - t_1)}.$$

Позначивши $n_2(B) - n_1(B) = \Delta n(B)$ — зміна кількості речовини, $t_2 - t_1$ — проміжок (зміна) часу, дістанемо:

$$v = \frac{\Delta n(B)}{V \Delta t}. \qquad (1.13)$$

Одиниця вимірювання швидкості реакції моль/(м^3·с) або моль/(л·с).

Вираз для швидкості гетерогенної реакції дещо інший, тут він не розглядатиметься.

Швидкість хімічної реакції залежить від багатьох зовнішніх факторів. Як правило, вона зростає із збільшенням початкових кількостей реагентів і з підвищенням температури.

Істотний вплив на швидкість хімічної реакції виявляють каталізатори — речовини, які збільшують швидкість реакції, беруть участь у ній, але залишаються після закінчення реакції у вихідних кількостях. Каталіз — це прискорення хімічних процесів за допомогою каталізаторів.

Каталіз широко застосовується у сучасній хімії і хімічній промисловості. Наприклад, у виробництві сірчаної кислоти достатні швидкості окислення оксиду сірки (IV) SO_2 до оксиду сірки (VI) SO_3 досягаються тільки при наявності каталізатора — платини або оксиду ванадію (V).

Для багатьох хімічних процесів потрібно зменшувати швидкість. У цих випадках використовуються інгібітори (або негативні каталізатори) — речовини, що гальмують реакції. Інгібітори широко застосовуються для захисту металів від корозії (руйнування).

В оборотних хімічних процесах з певними швидкостями відбуваються як пряма, так і зворотна реакції. У таких системах завжди настає момент, коли швидкості прямої реакції $v_{пр}$ і зворотної реакції $v_{зв}$ зрівнюються, тобто $v_{пр} = v_{зв}$.

Стан оборотної реакційної системи, при якому швидкості прямої і зворотної реакцій однакові, називається хімічною рівновагою.

При хімічній рівновазі не відбувається зміна кількостей речовин у системі, однак це не означає, що хімічна реакція не відбувається: вона йде, але з однаковими швидкостями в двох протилежних напрямках. Така рівновага є динамічною.

Якщо система, що перебуває у стані рівноваги, зазнає зовнішнього впливу, наприклад зміни температури, тиску, то швидкості прямої і зворотної реакцій змінюються

по-різному. При досягненні рівноваги за нових умов ці швидкості також зрівнюються, але значення їх уже будуть іншими. У цьому випадку прийнято вважати, що відбулося зміщення рівноваги, тобто змінилися кількості речовин у реагуючій системі, що відповідають рівноважному стану. Наприклад, у реакції

$$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$$

вважатимемо, що хімічна рівновага змістилась у бік утворення CO_2, якщо кількість речовини CO_2 зросла, а кількості речовин CO і O_2 зменшились.

З підвищенням температури рівновага екзотермічної реакції зміщується в бік утворення вихідних речовин, а ендотермічної реакції — в бік утворення продуктів. Наприклад, для реакції

$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$, $\Delta H = -284$ кДж (пряма реакція екзотермічна)

з підвищенням температури рівновага зміщується в бік утворення SO_2 і O_2, із зниженням температури — в бік утворення SO_3.

Якщо в реакції беруть участь гази, то при збільшенні тиску рівновага зміщується в бік утворення меншої кількості газоподібних речовин. Наприклад, як випливає з рівняння реакції

$$SO_2\ (г) + Cl_2\ (г) \rightleftharpoons SO_2Cl_2\ (г),$$

1 моль газу SO_2 і 1 моль газу Cl_2 (ліва частина) утворюють 1 моль газу SO_2Cl_2 (права частина). Отже, з підвищенням тиску рівновага зміщується в бік утворення SO_2Cl_2, із зниженням тиску — в бік утворення SO_2 і Cl_2.

Зміщення хімічної рівноваги часто використовується у виробничих процесах для збільшення виходу потрібної речовини.

Слід зазначити, що каталізатори не впливають на рівноважні кількості речовин (не зміщують рівновагу), оскільки вони прискорюють пряму і зворотну реакції однаковою мірою.

Задачі

1. Реакційна посудина місткістю 10 л містить 0,5 моль оксиду сірки (IV) і кисень. Через 8 с кількість речовини SO_2 стала такою, що дорівнює 0,46 моль. Визначте швидкість реакції в цей період часу. *Відповідь*: 0,0005 моль/(л·с).

2. Зазначте, в якому напрямку зміщуватиметься рівновага в оборотному процесі

$$2NO\ (г) + O_2\ (г) \rightleftharpoons 2NO_2\ (г);\ \Delta H = -57{,}25\ кДж/моль$$

а) при зниженні температури; б) при збільшенні тиску.

Розділ 2

ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА І БУДОВА АТОМІВ

§ 2.1. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

До середини XIX ст. було відкрито 63 хімічних елементи, вивчено їхні властивості і сполуки. Робилось багато спроб систематизувати відомі елементи, побудувати їх класифікацію. В результаті було встановлено групи хімічних елементів, подібних за властивостями, наприклад лужні метали, галогени, однак дати загальну класифікацію хімічних елементів не вдавалось.

Заслуга у створенні повної систематики хімічних елементів на основі їхньої найважливішої характеристики — відносної атомної маси — належить великому російському хіміку Д. І. Менделєєву. Він не лише створив найзручнішу класифікацію елементів, але й побачив закономірність у зміні їхніх властивостей, що дозволило йому відкрити у 1869 р. періодичний закон — один із загальних законів природи.

Д. І. Менделєєв так сформулював періодичний закон: *«Властивості простих тіл, також форми і властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від величини атомних ваг елементів»* [1].

Розглянемо зміну властивостей елементів залежно від їх атомної маси A_r. Розмістимо елементи, починаючи з літію Li, у порядку зростання A_r:

Li Be B C N O F Ne.

У цьому ряду літій — лужний метал. Далі поступово послаблюються металічні і посилюються неметалічні властивості елементів. Передостаннім у ряду стоїть типовий неметал — фтор, що належить до галогенів, останнім — неон (благородний газ).

Якщо продовжити такий запис

Na Mg Al Si P S Cl Ar,

то побачимо, що після неону відбувається якісний стрибок — перехід до лужного металу натрію, а далі властивості поступово змінюються, подібно до закономірності,

[1] *Менделеев Д. И.* Основы химии.— 13-е изд.— М.; Л.: Госхимиздат, 1947.— Т. 2.— С. 80, 81.

розглянутої для попереднього ряду. Передостанній елемент у другому ряду — галоген (Cl), останній — благородний ґаз (Ar).

Отже, елементи, розміщені в порядку збільшення їхніх атомних мас, утворюють ряди, в яких хімічні властивості елементів періодично повторюються.

Графічним зображенням періодичного закону є періодична система елементів. Тепер вона містить 107 хімічних елементів. Запропоновано велике число варіантів періодичної системи елементів. Найпоширеніша коротка форма періодичної системи (коротка таблиця, її сучасний варіант наведено на форзаці книги).

Розглянемо структуру періодичної системи елементів (коротку форму таблиці). Кожний хімічний елемент займає в таблиці чітко визначене положення (клітину). Всі елементи пронумеровані в порядку їхньої послідовності. Ці номери називаються порядковими, або атомними, номерами елементів.

Якщо потрібно зазначити порядковий номер елемента, то його записують зліва внизу біля хімічного символа, наприклад $_{1}H$, $_{20}Ca$, $_{78}Pt$.

У клітині записуються хімічний символ елемента, його назва й основні характеристики (порядковий номер, відносна атомна маса, характеристика електронної будови атомів елемента).

По горизонталі в таблиці елементи утворюють сім періодів (1—7). Періоди 1, 2 і 3 складаються з одного ряду елементів і називаються малими, решта періодів — великі. Період 7 поки що незавершений. Елементи 2- і 3-го періодів названі Д. І. Менделєєвим типовими: по них найбільш наочно можна простежити зміну властивостей елементів та їхніх сполук.

У 6-му періоді в одній клітині повинні знаходитись 15 елементів, які подібні за багатьма властивостями і називаються лантаноїдами. Аналогічно у 7-му періоді одна клітина повинна охоплювати елементи родини актиноїдів. У таблиці у відповідних клітинах записані лише символи цих елементів і їхні порядкові номери [$_{57}La$ — $_{71}Lu$ і $_{89}Ac$ — $_{103}(Lr)$], а детальний опис цих елементів винесено в нижню частину таблиці.

По вертикалі в таблиці розміщено вісім груп (I—VIII). Кожна з цих груп складається з двох підгруп — головної і побічної. Головні підгрупи називають також групами А, побічні — групами Б. Підгрупи об'єднують найподібніші за властивостями елементи.

Особливо слід сказати про VIII групу. Її побічну підгрупу складають 9 елементів: родина заліза (Fe, Co, Ni) і родина платини (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Розроблені також напівдовгий і довгий варіанти періодичної системи елементів. У напівдовгому варіанті великі періоди витягнуті в один ряд (а не в два, як у короткому варіанті), лантаноїди й актиноїди виносяться в низ таблиці. У довгому варіанті системи у п'ятому і шостому періодах розміщують лантаноїди й актиноїди, не виносячи їх вниз.

Періодичний закон і періодична система Д. І. Менделєєва значною мірою вплинули на розвиток хімії, завдяки їм хімія перетворилась у єдину, цілісну науку. Цей закон став стимулом для пошуку нових елементів.

Для невідомих ще елементів Д. І. Менделєєв залишив вільні місця у періодичній системі, оскільки можна було припустити, у яких природних об'єктах слід шукати ці елементи. Для трьох таких елементів (галію, скандію і германію) Д. І. Менделєєв детально описав передбачені властивості. Передбачення властивостей проводилось з використанням властивостей елементів-сусідів по періодичній системі. Після відкриття германію Д. І. Менделєєв пише: «Нині, коли цей елемент відкритий..., стало очевидно, що справжні його властивості цілком відповідають передбаченим... У цьому потрібно бачити наочне підтвердження справедливості періодичного закону» [1].

На основі закону Д. І. Менделєєва були заповнені всі клітини періодичної системи від першого елемента до 92-го (урану), потім відкриті наступні елементи (трансуранові). І сьогодні закон використовується для передбачення і синтезу нових елементів. Наприклад, можна впевнено сказати, що елемент № 115 повинен знаходитись під вісмутом у V групі і бути його аналогом, а елемент № 118 буде благородним газом. Розрахунки на основі періодичного закону показують, що 7-й період системи повинен містити 32 елементи, а 8-й — 50.

Періодичний закон сприяв дальшому розвитку робіт по вивченню будови атомів, в результаті яких було встановлено взаємозв'язок будови атомів з періодичною зміною їхніх властивостей. Отже, вчення про періодичність хімічних елементів дістало теоретичне обгрунтування.

---

[1] *Менделеев Д. И.* Основы химии.—13-е изд.—М.; Л.: Госхимиздат, 1947.—Т. 2.—С. 88.

Періодичний закон відіграє велику роль у розвитку всіх природничих наук. Він наочно демонструє основні закони філософії (діалектичного матеріалізму). Тому можна сказати, що закон Д. І. Менделєєва має загальнонаукове значення й є фундаментальним законом природи.

Після робіт Д. І. Менделєєва, який займався вдосконаленням періодичної таблиці протягом усього життя, дальший розвиток вчення про періодичність елементів був пов'язаний з вивченням будови атомів.

Задачі

1. Які сполуки з воднем утворюють елементи головної підгрупи VI групи?

2. Котрий з елементів II групи — магній чи стронцій — має більш виражені металічні властивості?

3. На основі положення миш'яку в періодичній системі Д. І. Менделєєва (№ 33) дайте характеристику найважливіших властивостей і сполук цього елемента.

§ 2.2. БУДОВА АТОМА. КВАНТОВО-МЕХАНІЧНА МОДЕЛЬ

Слово «атом» походить від грецького «atomos» — неподільний. Уявлення про атом як про неподільну частинку були поширені навіть на початку XX ст., хоча вже багато вчених припускали, що атоми мають складну будову, а їх неподільність зумовлена лише недостатнім рівнем розвитку дослідницької техніки.

У кінці XIX — на початку XX ст. були поставлені експерименти, які довели складність будови атомів. Велику роль у цьому відіграло відкриття французьким фізиком Беккерелем явища радіоактивності — самовільного розпаду атомів деяких елементів. Частинки, що утворюються під час радіоактивного розпаду, були детально вивчені французькими фізиками П. Кюрі і М. Склодовською-Кюрі. Відразу ж після виявлення явища радіоактивності англійським фізиком Томсоном був відкритий електрон — елементарна частинка, що негативно заряджена і має дуже незначну масу. Ці відкриття і дослідження привели до принципово нових уявлень про будову атомів.

У 1911 р. видатний англійський фізик Е. Резерфорд запропонував планетарну модель атома, яка базувалась на законах класичної механіки, що описувала рух макрооб'єктів. Згідно з цією моделлю атом складається з позитивно зарядженого ядра та електронів, які обертаються навколо ядра по колових орбітах, подібно до обертання планет навколо Сонця. В ядрі атома зосереджена майже

вся маса атома. Кількість електронів в атомі чисельно дорівнює заряду ядра.

Планетарна модель атома була розвинута потім у працях датського фізика Н. Бора та інших вчених.

Положення квантової механіки. Орбіталі. Накопичений експериментальний матеріал, що характеризує будову речовини, показав, що властивості електронів та інших мікрооб'єктів не можна описати на основі уявлень класичної механіки. Мікрочастинки підлягають законам квантової механіки, яка стала основою для створення сучасної моделі атома.

Розглянемо основні положення квантової механіки.

1. Енергія випромінюється і поглинається тілами окремими порціями — квантами. Отже, енергія мікрочастинок змінюється стрибкоподібно.

2. Електрони та інші мікрочастинки мають двоїсту природу: з одного боку, вони виявляють властивості частинок (наприклад, мають масу і заряд), з іншого боку, під час руху вони мають властивості електромагнітної хвилі.

3. Квантова механіка заперечує наявність певних орбіт у мікрочастинок. Для електронів, що рухаються, неможливо визначити точне місцезнаходження. Вони перебувають у просторі поблизу атомного ядра. Можна лише визначити ймовірність перебування електрона у різних частинах простору.

Не розглядаючи точного визначення поняття «ймовірність», пояснимо його на простих прикладах. Припустимо, що в мішечок помістили червону і зелену кулі. Ймовірність дістати (не дивлячись) червону кулю становить 1/2, або 50 %. Якщо в мішечку чотири кулі, одна з яких червона, то ймовірність дістати червону кулю дорівнює 1/4, або 25 %. Максимальна ймовірність дорівнює 1, або 100 %. Наприклад, ймовірність дістати червону кулю, якщо вона одна лежить у мішечку, дорівнює 1. Якщо червоної кулі в мішечку немає, то ймовірність дістати її дорівнює 0 — це мінімальне значення ймовірності.

Простір поблизу ядра, в якому досить велика ймовірність перебування електрона ($\approx$90 %), *називається орбіталлю.* Цей простір обмежується поверхнею, тобто є об'ємною геометричною фігурою.

Розглянемо як приклад найпростіший атом — атом водню, який складається з ядра й одного електрона, що рухається поблизу ядра. Якщо якимось чином фіксувати положення електрона в атомі водню в різні моменти часу, то можна дістати зображення, яке подано на рис. 2.1. Простір, де найбільша густина точок на рис. 2.1, обмежений

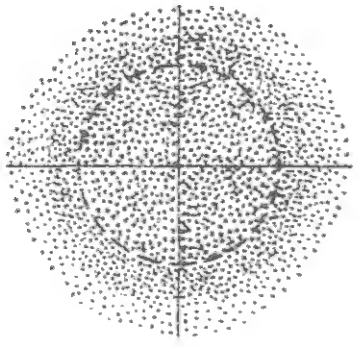
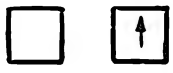


Рис. 2.1. Розподіл ймовірності перебування атома водню у просторі навколо ядра атома

сферою. Ця сфера й є орбіталлю, на якій, як кажуть, розміщений електрон атома водню. Слід, однак, пам'ятати, що електрон може перебувати й поза цією сферою, але з меншою ймовірністю.

Орбіталі часто зображують квадратом, який називають квантовою коміркою:



Стрілка означає, що на орбіталі перебуває електрон.

Квантові числа. Стан електрона в атомі можна описати за допомогою чотирьох квантових чисел.

Електрони в атомах мають неоднакову енергію і відповідно до своєї енергії розміщуються на різних відстанях від ядра, утворюючи енергетичні рівні, або електронні шари. Енергетичний рівень визначається головним квантовим числом n, яке може мати цілі значення: 1, 2, 3, 4, ..., ∞. Найменше значення n ($n=1$) відповідає енергетичному рівню з найнижчою енергією, із збільшенням n енергія рівня зростає.

Енергетичні рівні позначають арабськими цифрами відповідно до значень n (електронні шари позначають великими буквами): $n=1$, рівень 1 (або шар K); $n=2$, рівень 2 (або шар L); $n=3$, рівень 3 (або шар M) тощо.

Якщо атом перебуває в основному (незбудженому) стані, то число електронних шарів дорівнює номеру періоду, в якому перебуває даний елемент в періодичній системі Д. І. Менделєєва. Так, в атомі хлору (3-й період) електрони перебувають на трьох енергетичних рівнях.

Орбіталі в атомах мають певну форму, яка характеризується значенням орбітального квантового числа l. Значення l залежить від головного квантового числа: l набуває цілих значень від 0 до $n-1$. Якщо $n=1$, то $l=0$; при $n=2$ l набуває двох значень: 0 і 1.

Формам орбіталей присвоєно буквені позначення: s, p, d, f, ... Значення $l=0$ відповідає s-орбіталі сферичної форми (рис. 2.2, *а*). Якщо $l=1$, то це p-орбіталі, що мають форму гантелі (див. рис. 2.2, *б*). Значенням $l=2$

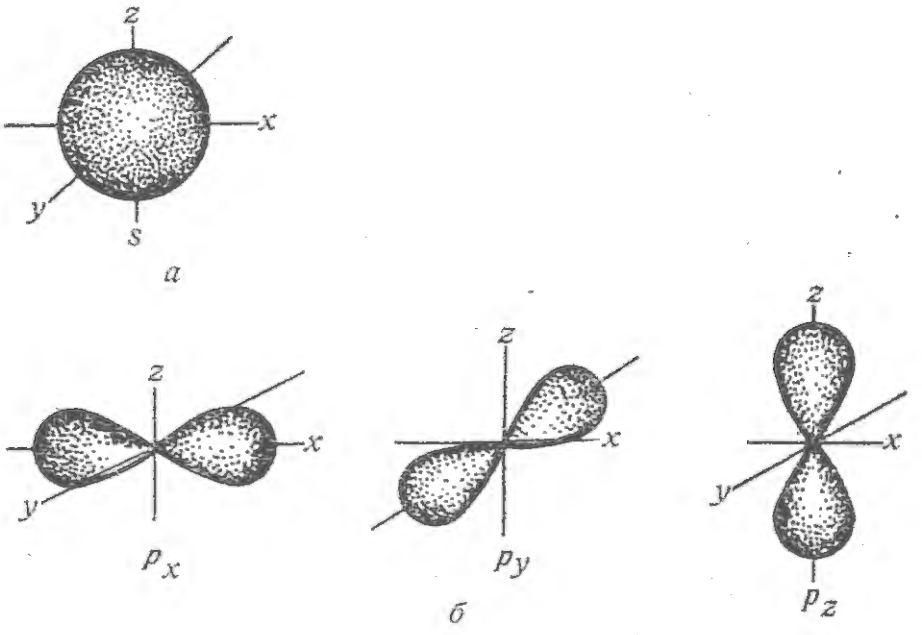


Рис. 2.2. Форма і просторове розміщення *s*-орбіталі *(а)* і *p*-орбіталей *(б)*

і $l=3$ відповідають *d*- і *f*-орбіталі, що мають складну форму.

Отже, електрони, що відповідають першому енергетичному рівню, перебувають тільки на *s*-орбіталях, електрони другого рівня — на *s*- і *p*-орбіталях, електрони третього рівня — на *s*-, *p*- і *d*-орбіталях тощо.

В межах одного шару електрони з однаковими значеннями l утворюють підрівні (або підшари). Так, *s*-орбіталі відповідає *s*-підрівень, *p*-орбіталям — *p*-підрівень, *d*-орбіталям — *d*-підрівень, *f*-орбіталям — *f*-підрівень.

Магнітне квантове число m визначає розміщення орбіталі в просторі. Його значення залежить від l: m може набувати цілих значень від $-l$ до $+l$, включаючи 0. Якщо $l=0$, то $m=0$, отже, *s*-орбіталі мають тільки одне положення в просторі (див. рис. 2.2, *а*).

Для $l=1$ існують три значення магнітного квантового числа: —1, 0 і +1. Їм відповідають три взаємно перпендикулярні *p*-орбіталі, що зображені на рис. 2.2, *б*. Осі симетрії *p*-орбіталей розміщені вздовж осей координат x, y і z (p_x-, p_y- і p_z-орбіталі). Отже, в межах одного енергетичного рівня може бути одна *s*- і три *p*-орбіталі.

d-Орбіталям ($l=2$) відповідають п'ять значень m (—2, —1, 0, +1, +2), а *f*-орбіталям — сім значень (—3, —2, —1, 0, +1, +2, +3), тому в межах енергетичного рівня може бути п'ять *d*- і сім *f*-орбіталей.

Крім квантових чисел n, l, m, що описують рух електрона поблизу ядра атома, існує спінове квантове число s, яке характеризує два можливі напрямки обертання електронів навколо власної осі. Спінове квантове число набуває двох значень: $+1/2$ і $-1/2$. Орбіталь з двома електронами, що мають різні значення s (антипаралельні спіни), зображують так:

Принцип Паулі. Стан електронів у багатоелектронних атомах визначається принципом Паулі: *в атомі не може бути двох електронів, всі чотири квантові числа яких були б однаковими.* Звідси виходить, що *на одній орбіталі може перебувати не більше двох електронів.* Справді, якщо електрони перебувають на одній орбіталі, то в них однакові n, l і m. Отже, два електрони на одній орбіталі відрізняються тільки значенням s ($+1/2$ і $-1/2$).

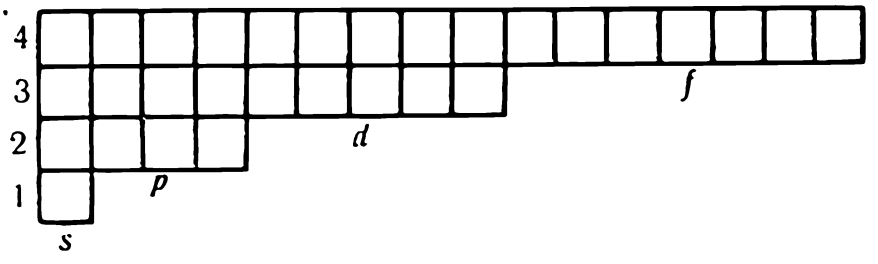
Принцип Паулі визначає число електронів на енергетичних рівнях і підрівнях. Число електронів на енергетичному рівні N дорівнює:

$$N = 2n^2, \qquad (2.1)$$

де n — головне квантове число.

Звідси випливає, що на першому енергетичному рівні може перебувати 2 електрони, на другому — 8 (2 на s- і 6 на p-підрівнях), на третьому — 18 (2 на s-, 6 на p- і 10 на d-підрівнях) і т. д.

Отже, на першому енергетичному рівні є один s-підрівень, що складається з однієї s-орбіталі, на другому — s-підрівень (одна s-орбіталь) і p-підрівень (три p-орбіталі), на третьому — s-підрівень, p-підрівень і d-підрівень (п'ять d-орбіталей), на четвертому — s-підрівень, p-підрівень, d-підрівень і f-підрівень (сім f-орбіталей) і т. д. Це можна графічно зобразити так:



У схемі цифрами позначені номери енергетичних рівнів, буквами — підрівні.

Задачі

1. Розрахуйте максимальне число електронів на 4-му і 5-му енергетичних рівнях атома.

2. Якими значеннями квантових чисел можна охарактеризувати електрон, що перебуває на *p*-орбіталі 4-го енергетичного рівня?

§ 2.3. ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АТОМІВ І ІОНІВ

Електронні формули атомів. Усі електрони атома утворюють його електронну оболонку. Вивчаючи хімію, дуже важливо знати будову електронної оболонки атома, або електронну конфігурацію атома: вона визначає багато хімічних властивостей елемента. Як уже зазначалось, загальне число електронів у атомі, що утворюють електронну оболонку, дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі Д. І. Менделєєва.

Будова електронної оболонки зображується електронною формулою, яка показує розподіл електронів за енергетичними рівнями і підрівнями. У цих формулах енергетичні рівні позначаються цифрами 1, 2, 3, 4, ..., підрівні — буквами *s*, *p*, *d*, *f*. Число електронів на підрівні позначається цифрою, яка записується справа вгорі від букви, що показує підрівень. Наприклад, атом водню має один електрон, який розміщений на *s*-підрівні 1-го енергетичного рівня: $1s^1$. Електронна формула атома гелію, що містить два електрони, записується так: $1s^2$. Оскільки на першому енергетичному рівні можуть перебувати тільки два електрони, то перший електронний шар в атомі гелію завершений.

В елементів другого періоду електрони заповнюють 2-й енергетичний рівень, на якому може розміщуватись не більше ніж вісім електронів. Спочатку електрони заповнюють *s*-підрівень, потім *p*-підрівень. Запишемо електронні формули деяких елементів другого періоду:

$_3$Li $1s^22s^1$;

$_4$Be $1s^22s^2$;

$_5$B $1s^22s^22p^1$ (можна записувати так: $1s^22s^2p^1$);

. . . . . .

$_{10}$Ne $1s^22s^22p^6$.

На останньому енергетичному рівні атома не може перебувати більше ніж вісім електронів, тому другий електронний шар атома неону завершений.

В атомах елементів третього періоду формується третій електронний шар, на якому розміщується до 18 електронів.

Спочатку заповнюється *s*-підрівень, потім — *p*-підрівень, заповнення *d*-підрівня третього енергетичного рівня не відбувається:

$_{11}Na \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1;$

. . . . . .

$_{13}Al \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1;$

. . . . . .

$_{18}Ar \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6.$

В атомі аргону останній енергетичний рівень завершений.

У перших двох елементів четвертого періоду починає заповнюватись 4-й енергетичний рівень:

$_{19}K \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1;$

$_{20}Ca \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2.$

Починаючи з елемента № 21 — скандію, відбувається заповнення електронами *d*-підрівня третього енергетичного рівня. На цьому підрівні може бути 10 електронів, тому в атомів десяти елементів, починаючи із скандію (Sc — Zn), заповнюється тільки 3*d*-підрівень:

$_{21}Sc \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$, або $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$.

Обидві електронні формули скандію тотожні. Перша з них записана в порядку заповнення електронами підрівнів, друга — за порядком номерів енергетичних рівнів. Далі електронні формули записуються в порядку номерів рівнів енергії електронів:

$_{25}Mn \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2;$

. . . . . .

$_{30}Zn \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2.$

Добудова третього енергетичного рівня завершується в атома цинку. В атомах наступних елементів триває заповнення четвертого рівня:

$_{31}Ga \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1;$

. . . . . .

$_{36}Kr \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6.$

Заповнення енергетичних рівнів і підрівнів атомів елементів 5-го періоду відбувається аналогічно заповненню атомів елементів 4-го періоду. Починаючи з елемента № 39 — ітрію, у десяти елементів (Y—Cd) відбувається заповнення електронами 4*d*-підрівня:

$_{39}Y \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2;$

. . . . . .

$_{48}Cd \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2.$

Далі:

$_{49}In \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$ і т. д.

В атомах елементів 6-го і 7-го періодів, починаючи з церію Се, з'являються електрони на *f*-підрівнях. Будову електронних оболонок атомів цих елементів розглянуто в розд. 14.

Слід зазначити, що в атомів деяких елементів спостерігається явище «проскакування» електрона з останнього енергетичного рівня на передостанній. «Проскакування» електрона відбувається в атомів хрому, міді, паладію та деяких інших елементів, наприклад:

$_{24}Cr \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1;$

$_{29}Cu \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1;$

$_{46}Pd \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2.$

В електронних формулах атомів часто повністю завершені енергетичні рівні позначають символами електронних шарів, наприклад $_{33}As$ $KLM4s^2 4p^3$.

Прийнятий і такий запис: $_3As$ [Ar]$3d^{10} 4s^2 4p^3$, де [Ar] означає електронну оболонку атома аргону.

Іноді для скорочення записують тільки електронну конфігурацію валентних шарів, яка визначає хімічні властивості елемента, наприклад:

$_{19}K \quad ...4s^1;$

$_{26}Fe \quad ...3d^6 4s^2.$

Зв'язок електронної будови атома з положенням елемента в періодичній системі. За положенням елемента в періодичній системі Д. І. Менделєєва можна визначити його електронну формулу (або закінчення цієї формули). Для цього необхідно знати такі закономірності.

1. Число енергетичних рівнів в атомі, на яких розміщені електрони, дорівнює номеру періоду.

2. В елементів головних підгруп число електронів на зовнішньому енергетичному рівні дорівнює номеру групи періодичної системи. Наприклад, елемент № 20 — кальцій розміщений у головній підгрупі II групи і в 4-му періоді, отже, електронна конфігурація зовнішнього рівня атома кальцію — $...4s^2$. Сурма (елемент № 51) перебуває в головній підгрупі V групи і в 5-му періоді, електронна конфігурація зовнішнього рівня — $...5s^2 5p^3$.

В елементів головних підгруп електрони останнього енергетичного рівня є в а л е н т н и м и, тобто вони беруть участь у хімічній взаємодії.

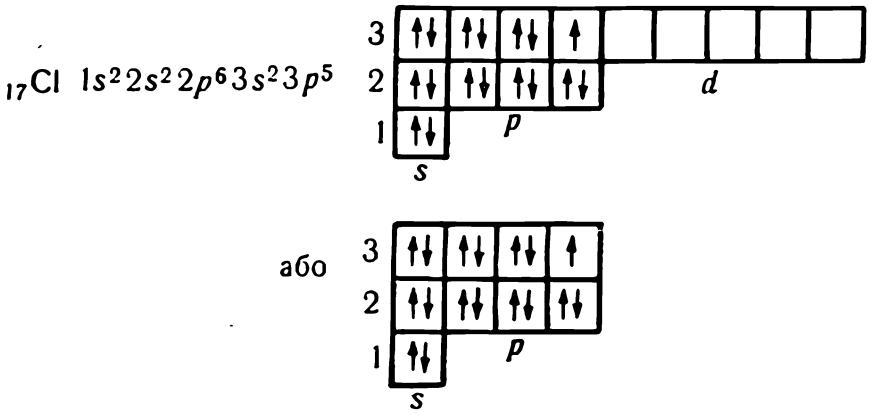
3. В елементів побічних підгруп III—VII груп, а також у трьох елементів побічної підгрупи VIII групи (Fe, Ru, Os) загальне число електронів на *s*-підрівні останнього енергетичного рівня атома і *d*-підрівні передостаннього рівня дорівнює номеру групи. Наприклад, реній розміщений у побічній підгрупі VII групи і в 6-му періоді, тому електронна конфігурація валентних шарів має такий вигляд: $...5d^5 6s^2$.

В елементів побічних підгруп **валентними** можуть бути електрони останнього енергетичного рівня і *d*-підрівня передостаннього рівня.

4. В елементів побічних підгруп I та II груп *d*-підрівень передостаннього енергетичного рівня завершений (d^{10}), а на останньому енергетичному рівні число електронів дорівнює номеру групи. Закінчення електронної формули ртуті записується так: $...5d^{10}6s^2$.

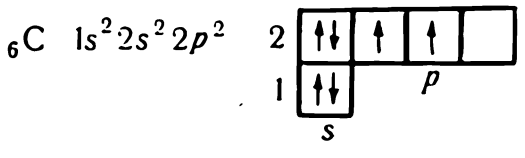
Графічні електронні формули. Електронні формули часто зображують графічно, використовуючи описані вище графічні позначення орбіталі та електронів. Графічні електронні формули показують розподіл електронів не тільки по рівнях і підрівнях, а й по орбіталях.

Запишемо, наприклад, електронну формулу атома хлору:

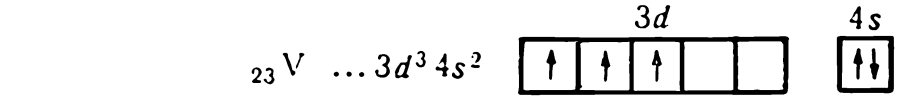


В останній графічній формулі не позначено *d*-підрівень, на якому немає електронів.

Якщо *p*-, *d*- або *f*-підрівні не заповнені, то електрони займають максимальне число орбіталей, наприклад:



Часто записують не всю графічну електронну формулу, а лише її закінчення (тобто підрівні, на яких розміщені валентні електрони), наприклад:



Електронні формули іонів. Якщо атом віддає або приєднує електрони, він перетворюється на іон. Можна зобразити електронну формулу іона. Наприклад, перехід заліза в стан Fe^{3+} пов'язаний з віддаванням трьох електронів, отже, електронні формули атома Fe та його іона Fe^{3+} можна записати так:

$$_{26}Fe \quad ...3d^6 4s^2; \quad Fe^{3+} \quad ...3d^5.$$

Насамперед атом віддає електрони з найвищого енергетичного рівня і підрівня.

Атом сірки перетворюється на іон S^{2-}, приєднуючи два електрони:

$$_{16}S \quad ...3s^2 3p^4; \quad S^{2-} \quad ...3s^2 3p^6.$$

Електронна конфігурація іона сірки S^{2-} аналогічна електронній конфігурації атома аргону.

Задачі

1. Зобразіть електронні формули атомів фосфору (№ 15), рубідію (№ 37), цирконію (№ 40).
2. Напишіть графічні електронні формули цинку (№ 30) і селену (№ 34).
3. Зобразіть електронні формули іонів Cl^- та Cu^{2+}.

§ 2.4. БУДОВА ЯДРА АТОМА

Протонно-нейтронна теорія. Ядро атома має набагато менші розміри, ніж сам атом (у 10 000—100 000 разів). Однак у ядрі зосереджена майже вся маса атома.

У 1932 р. радянськими вченими Д. Д. Іваненком і Є. М. Гапоном була запропонована протонно-нейтронна теорія будови ядра. Згідно з цією теорією ядро атома складається з протонів і нейтронів. Протони, нейтрони, так само як і електрони, належать до елементарних частинок.

Протон p — це частинка з відносною масою 1,007276 (≈ 1) і відносним зарядом $+1$. Нейтрон n — електронейтральна частинка, його відносна маса дорівнює 1,008665 (≈ 1).

Число електронів у ядрі Z визначає позитивний заряд ядра. Цей заряд у відносних одиницях дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі Д. І. Менделєєва. Відносна маса ядра складається з маси протонів, яка також дорівнює Z, і маси нейтронів, яка у відносних одиницях дорівнює числу нейтронів N. Оскільки практично вся маса атома зосереджена в ядрі, можна вважати, що

$$A_r = Z + N,$$

тобто відносна атомна маса дорівнює сумі мас протонів і нейтронів.

Ізотопи. Різновиди атомів з однаковим зарядом ядра (тобто атоми одного й того самого елемента) з різними масами називаються ізотопами. Ізотопи відрізняються один від одного числом нейтронів у ядрі.

Елемент водень має три ізотопи: протій ${}^{1}_{1}H$ (в ядрі один протон і немає нейтронів), дейтерій ${}^{2}_{1}H$, або D ($1p$, $1n$), і тритій ${}^{3}_{1}H$, або T ($1p$, $2n$).

Багато елементів у природі мають по кілька ізотопів. Про відносні атомні маси таких елементів сказано в § 1.2.

Задача

Визначте число протонів і нейтронів в нукліді алюмінію ${}^{27}Al$ та нукліді молібдену ${}^{96}Mo$.

§ 2.5. РАДІОАКТИВНІСТЬ. ЯДЕРНІ РЕАКЦІЇ

У 1896 р. французький учений Беккерель виявив, що уран має особливе випромінювання, яке було назване радіоактивним. Радіоактивність — це самочинний розпад ядер атомів деяких елементів, що супроводжується випусканням елементарних частинок та електромагнітних хвиль. Існує кілька видів радіоактивного розпаду.

α-Розпад — радіоактивний розпад ядер атомів, що супроводжується виділенням α-частинок. α-Частинки — це ядра атомів гелію, тобто ${}^{4}_{2}He$ (зліва вгорі біля символа записується відносна маса частинки). Наприклад, α-розпад характерний для нукліда актинію ${}^{227}Ac$, який розпадається з утворенням елемента астату:

$${}^{227}_{89}Ac = {}^{223}_{87}At + {}^{4}_{2}He.$$

При записуванні рівнянь радіоактивного розпаду необхідно враховувати, що сума зарядів частинок у лівій і правій частинах (нижні індекси) і сумарна маса частинок у лівій і правій частинах (верхні індекси) повинні бути однаковими.

β-Розпад — розпад атомних ядер, що супроводжується випусканням β-частинок, які є електронами. β-Частинки позначають ${}^{0}_{-1}\beta$. Наприклад, β-розпад характерний для нукліда торію ${}^{231}Th$:

$${}^{231}_{90}Th = {}^{231}_{91}Pa + {}^{0}_{-1}\beta.$$

β^+-Розпад, або позитивний розпад,— розпад ядер з виділенням позитрона — частинки $^0_{+1}\beta$. Наприклад:

$$^{18}_{9}F = ^{18}_{8}O + ^{0}_{+1}\beta.$$

Радіоактивний розпад часто супроводжується електромагнітним випромінюванням (γ-випромінювання), наприклад:

$$^{11}_{4}Be = ^{11}_{5}B + ^{0}_{-1}\beta + \gamma.$$

Існують також інші види радіоактивного розпаду.

Перетворення елементів можна здійснювати за допомогою ядерних реакцій. Ядерні реакції — це взаємодія ядер атомів з елементарними частинками, γ-випромінюванням або з ядрами інших елементів.

Перша штучна ядерна реакція була здійснена англійським фізиком Резерфордом, який піддавав бомбардуванню нуклід азоту ^{14}N α-частинками:

$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He = ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}H.$$

За допомогою ядерних реакцій добувають різні хімічні елементи, в тому числі синтезують і нові. Наприклад, елемент торій було добуто бомбардуванням нукліда плутонію ^{239}Pu прискореними α-частинками:

$$^{239}_{94}Pu + ^{4}_{2}He = ^{242}_{96}Cm + ^{1}_{0}n.$$

Ядерні реакції мають велике практичне значення. Так, робота ядерних енергетичних установок базується на використанні енергії, що виділяється під час поділу ядер атомів деяких елементів, наприклад нукліда урану ^{235}U, під дією нейтронів.

Задача

Допишіть рівняння таких ядерних реакцій:

а) $^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n = ^{9}_{4}Be + \ldots$

б) $^{239}_{92}U = ^{239}_{93}Np + \ldots$

§ 2.6. ПЕРІОДИЧНІСТЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕМЕНТІВ

Дослідження будови атомів показали, що найважливішою і найстійкішою характеристикою атома є позитивний заряд ядра. Тому сучасне формулювання періодичного закону Д. І. Менделєєва таке: *властивості хімічних елементів та їхніх сполук перебувають у періодичній залежності від зарядів ядер атомів елементів.* Отже, дослідження будови атомів створили наукову основу періодичного закону.

У § 2.3 показано, що електронна будова атомів елементів пов'язана з їхнім положенням у періодичній системі. Багато властивостей елементів також періодично змінюються. Розглянемо деякі з них.

Атомний радіус характеризує міжатомну (між'ядерну) відстань (розміри атомів). Він дорівнює половині віддалі між ядрами однакових атомів у молекулі або кристалі.

У періодах системи Д. І. Менделєєва атомні радіуси елементів, як правило, зменшуються із зростанням позитивного заряду ядра. У підгрупах звичайно спостерігається зростання атомних радіусів зверху вниз, що можна пояснити збільшенням числа електронних шарів у атомах.

Енергія іонізації — це енергія, необхідна для того, щоб відірвати електрон від незбудженого атома, тобто енергія процесу

$$E \rightarrow E^+ + e^-,$$

де E — хімічний елемент.

Енергію іонізації звичайно вимірюють в електрон-вольтах (еВ).

Енергія іонізації пов'язана з положенням елементів у періодичній системі так. Як правило, енергія іонізації атомів елементів всередині однієї підгрупи зменшується із збільшенням порядкового номера елемента, оскільки збільшується атомний радіус. У межах одного періоду енергія іонізації збільшується із зростанням порядкового номера елемента, що зумовлено зменшенням атомного радіуса. Найлегше відривається електрон від атомів елементів, які розпочинають періоди (Li, Na, K тощо), найважче — від останніх елементів періодів (He, Ne, Ar тощо).

Енергія іонізації характеризує металічні і неметалічні властивості елементів. Металічні властивості зумовлені рухливістю електронів (найхарактерніші властивості металів — віддавання електронів під час хімічної взаємодії, хороші електро- і теплопровідність — зумовлені рухливістю електронів). Чим менша енергія іонізації, тим типовіші металічні властивості виявляє елемент. Тому можна сказати, що в підгрупах зверху вниз відбувається посилення металічних властивостей елементів. У періодах зліва направо металічні властивості послаблюються (відповідно посилюються неметалічні властивості). На рис. 2.3 зображена періодичність зміни енергії іонізації атомів хімічних елементів.

Електронегативність характеризує здатність атомів притягувати до себе валентні електрони.

Значення електронегативностей атомів елементів також підлягають періодичному закону. Як приклад наведемо значення відносних електронегативностей (за шкалою Полінга в перерахунку Олреда) елементів 2-го періоду

Li	Be	B	C	N	O	F
0,98	1,57	2,09	2,55	3,04	3,44	3,98

Рис. 2.3. Залежність енергії іонізації від порядкового номера елемента

та елементів головної підгрупи I групи

H	Li	Na	K	Pb	Cs
2,20	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79

У межах періодів електронегативність елементів збільшується, у підгрупах зменшується із зростанням порядкового номера елемента.

Розділ 3
ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Хімічні елементи трапляються у природі в основному не у вигляді окремих атомів, а у вигляді складних або простих речовин. Лише благородні гази — гелій, неон, аргон, криптон і ксенон — перебувають у природі в атомному стані, що пояснюється стійкістю електронних оболонок атомів благородних газів. В усіх інших простих і складних речовинах атоми сполучені хімічними силами. Існує кілька типів хімічного зв'язку, найважливіші з них — ковалентний, іонний та металічний.

У загальному випадку хімічний зв'язок утворюється, якщо повна енергія системи, яка складається з атомів, що взаємодіють, при зближенні атомів знижується.

§ 3.1. КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Найпростіший приклад ковалентного зв'язку — утворення молекули водню H_2. Атоми водню мають таку електронну оболонку: $1s^1$. Зовнішній (перший) енергетичний рівень незавершений: до завершення не вистачає одного електрона. При зближенні двох атомів водню відбувається взаємодія електронів з антипаралельними спінами

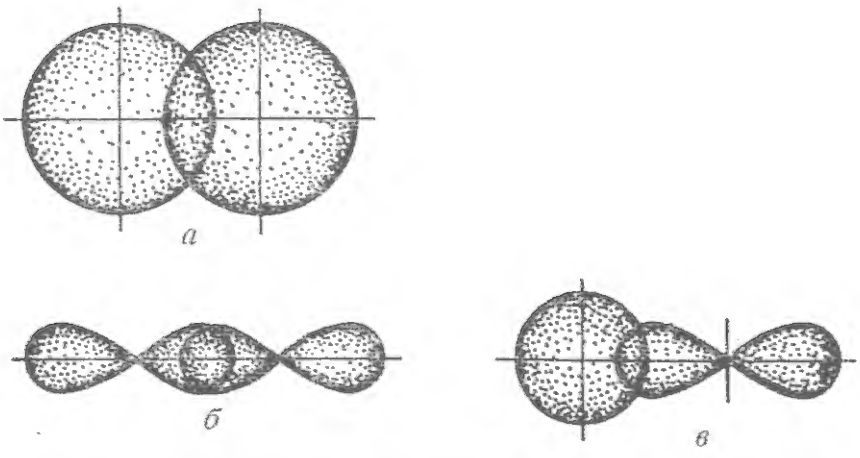


Рис. 3.1. Схема перекривання *s*-орбіталей атомів водню під час утворення молекули H_2 *(а)*, *п*-орбіталей атомів фтору під час утворення молекули F_2 *(б)*, *s*-орбіталі атома водню і *p*-орбіталі атома фтору під час утворення молекули HF *(в)*

з формуванням спільної (поділеної) електронної пари:

$$H\boxed{\overset{s}{\uparrow}} + \boxed{\overset{s}{\uparrow}}H \rightarrow H\boxed{\uparrow\downarrow}H \quad (H_2)\,.$$

Пояснення механізму утворення хімічного зв'язку за рахунок спільних електронних пар лежить в основі методу валентних зв'язків.

Схему утворення ковалентного зв'язку можна також подати, позначивши неспарений електрон зовнішнього енергетичного рівня атома однією крапкою, а спільну електронну пару — двома крапками:

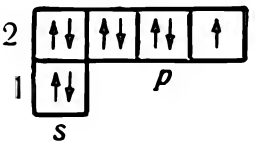
$$H\cdot + \cdot H \rightarrow H{:}H$$

Спільну електронну пару, або ковалентний зв'язок, часто позначають рискою, наприклад H—H.

Спільна електронна пара утворюється внаслідок перекривання *s*-орбіталей атомів водню, на яких перебувають електрони з протилежними спіновими квантовими числами, що зображено на рис. 3.1,*а*. При цьому в області перекривання орбіталей створюється підвищена електронна густина.

Розглянемо виникнення ковалентного зв'язку у молекулі фтору. Атом фтору має сім електронів на зовнішньому енергетичному рівні, причому на 2*p*-підрівні перебуває один неспарений електрон:

$$_9F\quad 1s^2 2s^2 2p^5$$



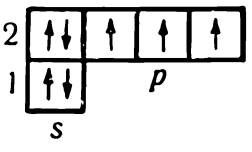
При зближенні двох атомів фтору відбувається перекривання 2*p*-орбіталей з неспареними електронами (див. рис. 3.1,*б*), внаслідок чого формується спільна електронна пара:

$$:\ddot{F}\cdot + \cdot\ddot{F}: \rightarrow :\ddot{F}:\ddot{F}: \text{ або } F-F.$$

У кожного атома фтору в молекулі F_2 зберігається три неподілені (тобто такі, що належать одному атому) електронні пари.

Існують молекули, в яких між двома атомами виникають дві або три спільні електронні пари. Такі ковалентні зв'язки називаються подвійними і потрійними, а загальна їх назва — кратні зв'язки. Наприклад, в утворенні хімічного зв'язку в молекулі азоту N_2 беруть участь по три електрони кожного атома азоту:

$$_7N\ 1s^2\,2s^2\,2p^3$$



У цьому випадку утворюються три спільні електронні пари:

$$:N\vdots\vdots N: \text{ або } N\equiv N.$$

Отже, *ковалентним називається зв'язок, що здійснюється однією або кількома спільними електронними парами.*

Найважливіші характеристики ковалентного зв'язку. Характеристиками хімічного зв'язку, в тому числі й ковалентного, є його полярність, енергія і довжина. Особлива властивість ковалентного зв'язку — його напрямленість.

Якщо спільна електронна пара симетрична відносно атомів, то ковалентний зв'язок називається неполярним. Неполярний ковалентний зв'язок утворюється при взаємодії атомів з однаковою електронегативністю (звичайно при взаємодії атомів одного виду). У розглянутих вище прикладах — молекулах H_2, F_2 та N_2 — існує неполярний зв'язок.

Якщо атоми, які взаємодіють, мають різну електронегативність (атоми різних елементів), то спільна електронна пара зміщена до атома з більшою електронегативністю. У цьому випадку виникає полярний

ковалентний зв'язок. Наприклад, полярним є зв'язок у молекулі фтороводню HF. При утворенні молекули відбувається перекривання *s*-орбіталі атома водню та *p*-орбіталі атома фтору (рис. 3.1,*в*). Спільна електронна пара розміщена несиметрично відносно центрів атомів, що взаємодіють. Схему утворення зв'язку H—F можна подати так:

$$H\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}: \rightarrow H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$$

Полярність зв'язку в молекулі можна зобразити стрілкою, напрямленою в бік атома з більшою електронегативністю (стрілка показує напрямок зміщення електронної пари): H→F.

Внаслідок зміщення електронної пари у молекулі HF виникає диполь. **Диполь** — це система з двох зарядів, що дорівнюють один одному за абсолютною величиною, але протилежні за знаком. Вважають, що атом, до якого зміщена спільна електронна пара, набуває деякого негативного заряду, а інший атом — позитивного заряду:

$$\overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{F}.$$

Багато молекул, в яких виникають диполі, є полярними. Разом з тим існують молекули, які не є полярними, незважаючи на полярний характер хімічних зв'язків у них. До таких молекул належить, наприклад, молекула оксиду вуглецю (IV), що має лінійну будову:

$$\overset{\delta-}{O}=\overset{2\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}.$$

Два однакових полярних зв'язки напрямлені під кутом 180° і компенсують електричні моменти один одного, тому молекула є неполярною.

Міцність хімічного зв'язку характеризується **енергією зв'язку**, тобто енергією, необхідною для розриву зв'язку. Значення енергії розриву хімічних зв'язків звичайно наводяться в розрахунку на 1 моль речовини. Так, для молекули H_2 енергія зв'язку дорівнює 432,1 кДж/моль, F_2 — 155 кДж/моль, HF — 565,7 кДж/моль. **Довжина зв'язку** — віддаль між ядрами атомів, що утворюють зв'язок. Наприклад, довжина зв'язку в молекулі H_2 дорівнює 0,074 нм, F_2 — 0,142 нм, HF — 0,092 нм. Кратні зв'язки коротші, ніж прості, що можна продемонструвати на прикладі зв'язку вуглець — вуглець: довжина одинарного зв'язку C—C 0,154 нм, подвійного C=C 0,134, потрійного C≡C 0,120 нм.

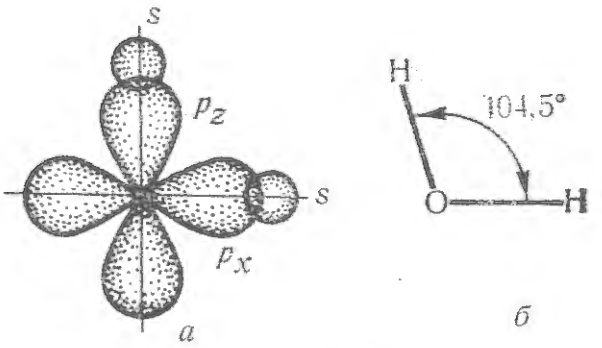


Рис. 3.2. Схема перекривання орбіталей під час утворення молекули H_2O *(а)* і валентний кут у молекулі H_2O *(б)*

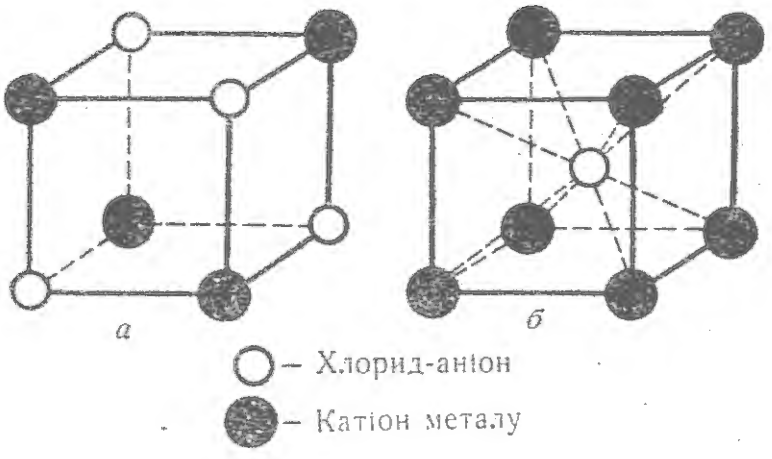
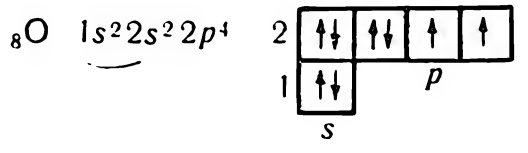


Рис. 3.3. Іонні кристалічні решітки хлориду натрію *(а)* і хлориду цезію *(б)*

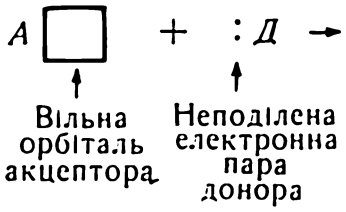
Ковалентний зв'язок має **напрямленість**. У розглянутих вище прикладах хімічного зв'язку у молекулах H_2, F_2, HF за напрямок зв'язку приймається лінія, яка проходить через центри атомів, що взаємодіють (див. рис. 3.1, 3.2 і 3.3).

Розглянемо напрямленість ковалентних зв'язків у молекулі води. Будова електронної оболонки атома кисню, що входить до складу молекул води, виражається формулою



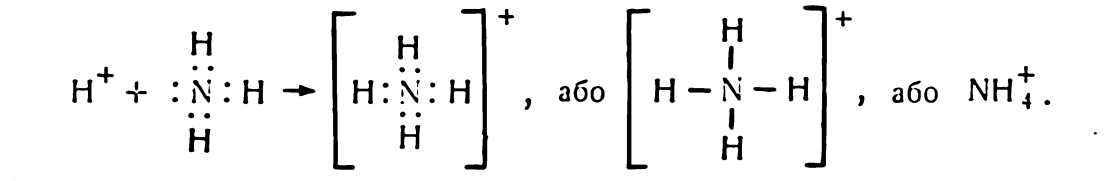
Ковалентні зв'язки атом кисню утворює за рахунок двох *p*-орбіталей з неспареними електронами, які розташовані під кутом 90° один до одного. Ці орбіталі перекриваються з *s*-орбіталями атомів водню. В результаті утворюється молекула, в якій зв'язки напрямлені під кутом один до одного (див. рис. 3.2,*а*). За рахунок взаємного відштовхування електронних пар кут між зв'язками у молекулі води (валентний кут) дорівнює 104,5° (див. рис. 3.2,*б*).

Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку. Ковалентний зв'язок може утворитися при перекриванні цілком вільної орбіталі одного атома й орбіталі з неподіленою електронною парою іншого атома:



У цьому випадку також формується спільна електронна пара, тільки внесок кожного з атомів у хімічний зв'язок різний. Атом *А*, який надає вільну орбіталь, називається акцептором, атом *Д*, що надає електронну пару, є донором. Такий механізм утворення ковалентного зв'язку називається донорно-акцепторним.

Прикладом донорно-акцепторної взаємодії є реакція між іоном водню H^+ ($1s^0$ — вільна *s*-орбіталь) і молекулою аміаку $:NH_3$ (неподілена електронна пара в атома азоту) з утворенням катіона амонію:



Слід зазначити, що всі чотири зв'язки N—H у катіона амонію рівноцінні.

Задачі

1. Визначте, за рахунок яких електронів атомів формується ковалентний зв'язок при утворенні молекул хлору Cl_2 і сірководню H_2S.
2. У напрямку якого атома зміщуватиметься спільна електронна пара між воднем і сіркою, воднем і вуглецем, якщо відносні електронегативності атомів відповідно дорівнюють 2,20; 2,58 і 2,55?

§ 3.2. ІОННИЙ ЗВ'ЯЗОК

Якщо різниця між електронегативностями атомів, що взаємодіють, велика, то відбувається перехід електрона від атома з меншою електронегативністю до атома з більшою електронегативністю. Наприклад, при взаємодії атомів натрію (відносна електронегативність 0,93) з атомами

фтору (відносна електронегативність 4,10) відбуваються такі процеси:

$$\begin{array}{l} Na - e^- \rightarrow Na^+ \\ F + e^- \rightarrow F^- \\ \hline Na + F \rightarrow Na^+ + F^-, \end{array}$$

або

$$Na \cdot + \cdot \ddot{F}: \rightarrow Na^+ + :\ddot{F}:^-.$$

Заряджені частинки, що утворюються, називаються іонами. *Хімічний зв'язок, утворений за рахунок електростатичної взаємодії іонів, називається іонним зв'язком.* Його можна розглядати як граничний випадок полярного ковалентного зв'язку.

Хімічні сполуки, в яких існує іонний зв'язок, називаються іонними. Всі іонні сполуки у твердому стані є кристалічними речовинами. Залежно від природи хімічного зв'язку в кристалі розрізняють кілька типів кристалічних решіток: іонні, атомні, молекулярні, металічні. На рис. 3.3 наведено приклади іонних решіток; у їхніх вузлах розміщені позитивно і негативно заряджені іони.

Будова і форма кристалів є предметом дослідження кристалографії, а зв'язок властивостей кристалів і їх будови вивчає кристалохімія.

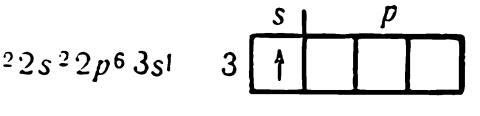
В іонних кристалах електростатичне поле кожного іона поширюється в усіх напрямках у кристалі, тому іонний зв'язок не має напрямленості.

Слід зазначити, що сполук, у яких існує тільки іонний зв'язок, практично немає. Завжди між сусідніми атомами в кристалі виникають і ковалентні зв'язки.

§ 3.3. МЕТАЛІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Більшість металів у твердому стані належать до кристалічних речовин. На рис. 3.4 зображено металічну кристалічну решітку натрію. У вузлах кристалічної решітки розміщені атоми металу. З рисунка видно, що кожен атом натрію оточений вісьмома такими самими атомами.

Будова електронної оболонки атома натрію подається формулою



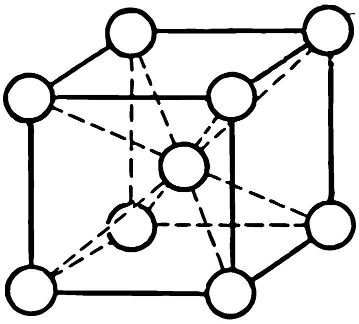


Рис. 3.4. Кристалічна решітка натрію

Атом натрію на останньому енергетичному рівні містить чотири орбіталі й один валентний електрон, який атом віддає дуже легко. Всі чотири орбіталі й один електрон останнього рівня атоми натрію у кристалі металу надають для утворення хімічного зв'язку. Виходить, що в кристалі натрію електронів значно менше, ніж орбіталей. Це дозволяє електронам у металі вільно переміщуватись, переходячи з однієї орбіталі на іншу. Такі рухливі електрони називаються **усуспільненими** (такими, що ніби належать усім атомам одночасно) або **електронним газом**. Тому метал можна подати як структуру, що складається з атомів металу, розміщених у вузлах кристалічної решітки, які утримуються за рахунок усуспільнених електронів.

Отже, *металічний зв'язок зумовлений утворенням електронами усіх атомів речовини єдиної рухливої електронної хмари.*

Металічний зв'язок є **нелокалізованим**, тобто таким, що не має певної напрямленості: у ньому беруть участь усі атоми кристалу металу.

У багатьох металів між сусідніми атомами виникають також ковалентні зв'язки, тому в кристалі звичайно спостерігається комбінація ковалентного і металічного зв'язків.

§ 3.4. ХІМІЧНІ ЗВ'ЯЗКИ МІЖ МОЛЕКУЛАМИ

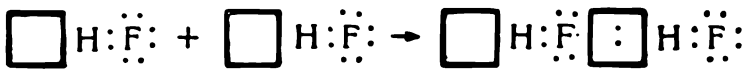
Хімічні зв'язки можуть виникати не тільки між атомами, а й між молекулами.

Сильною міжмолекулярною взаємодією є **водневий зв'язок**, який виникає між молекулами, до складу яких входять атоми водню та елементів з високою електронегативністю (фтор, хлор, кисень, азот).

За рахунок різниці електронегативностей між атомом водню та іншим атомом молекули, утворені цими атомами, є диполями. Наприклад, такою молекулою є HF : $\overset{\delta+}{H}\rightarrow\overset{\delta}{F}$. Диполі двох або кількох полярних молекул взаємодіють один з одним, утворюючи водневі зв'язки (вони зображені точками):

$$\overset{\delta\cdot}{H}\rightarrow\overset{\delta-}{F}\therefore\overset{\delta-}{H}\rightarrow\overset{\delta-}{F}\therefore.$$

Зв'язок у молекулі HF сильнополярний; можна вважати, що в атома водню практично повністю вивільнюється орбіталь (тобто він перетворюється на іон), на яку потрапляє неподілена електронна пара атома електронегативного елемента:



Отже, виникнення водневого зв'язку може бути пов'язане з донорно-акцепторною взаємодією молекул.

Водневі зв'язки утворюються також між молекулами води, багатьох органічних сполук і окремими частинами великих молекул. Завдяки водневим зв'язкам молекули об'єднуються в асоціати. Наприклад, структура фтороводню відповідає формулі $(HF)_n$, де $n = 2...6$.

Зв'язки, хоча й не такі стійкі, як водневі, можуть утворюватись між будь-якими полярними молекулами і навіть неполярними, у яких диполі виникають під дією зовнішніх електричних полів. Ця взаємодія полягає в притяганні різнойменно заряджених кінців молекул і у відштовхуванні кінців диполів, заряджених однойменно. Сили, за рахунок яких виникають такі взаємодії, називаються *вандерваальсівськими*, їхня природа — електростатична. За рахунок дії вандерваальсівських сил утворюються кристали з *молекулярним* типом кристалічної решітки. У вузлах такої решітки розміщуються молекули твердого тіла. Наприклад, молекулярні кристали утворюють йод, а також тверді азот, водень. Молекулярні кристали значно менш міцні, ніж іонні чи кристали металів.

Задачі

1. За рахунок яких електронів і орбіталей може виникнути донорно-акцепторна взаємодія між молекулами води, що зумовлює утворення водневих зв'язків?

2. В якому порядку у ряду $H_2O—H_2S—H_2Se—H_2Te$ змінюватиметься міцність водневих зв'язків? Використайте значення електронегативностей, наведені в додатку 4.

§ 3.5. ВАЛЕНТНІСТЬ І СТУПІНЬ ОКИСЛЕННЯ

Одне з найважливіших понять хімії — валентність. З розвитком науки зміст цього поняття багаторазово змінювався. У наш час під *валентністю* розуміють

здатність атома утворювати певне число хімічних зв'язків (як правило, ковалентних) з іншими атомами. Так, якщо атом водню утворює один ковалентний зв'язок, то його валентність дорівнює одиниці, якщо атом вуглецю утворює чотири ковалентних зв'язки, то його валентність дорівнює чотирьом.

У такій інтерпретації поняття «валентність» можна застосувати тільки до сполук з молекулярною структурою. Як уже зазначалось, більшість неорганічних речовин є кристалічними і має немолекулярну структуру, для них визначити кількісну характеристику валентності неможливо. Для оцінки стану атома у речовині та його здатності утворювати хімічні зв'язки зручніше використовувати поняття «ступінь окислення».

Ступенем окислення називається умовний заряд атома в речовині, обчислений з допущенням, що вона складається з іонів. При обчисленні ступенів окислення виходять з електронегативності речовини: *сума ступенів окислення всіх атомів у сполуці дорівнює нулю.*

Ступінь окислення може бути позитивним і негативним. Він позначається арабською цифрою із знаком «плюс» або «мінус» над символом атома, наприклад $\overset{+1\,-1}{KCl}$.

Деяким атомам звичайно приписуються сталі ступені окислення. Наприклад, ступінь окислення фтору у сполуках завжди дорівнює —1, літію, натрію, калію, рубідію, цезію і францію +1, магнію, кальцію, стронцію, барію і цинку +2, алюмінію +3.

Як правило, кисень виявляє ступінь окислення —2. Лише в деяких сполуках йому приписують ступінь окислення —1 або інший, наприклад $\overset{+1\,-1}{H_2O_2}$, $\overset{+1\,-1}{Na_2O_2}$, $\overset{+2\,-1}{BaO_2}$.

Водень у більшості сполук має ступінь окислення +1 і лише в сполуках з деякими металами [1] він дорівнює —1, наприклад $\overset{+1\,-1}{NaH}$, $\overset{+2\,-1}{CaH_2}$.

Атоми багатьох хімічних елементів виявляють різні ступені окислення. Наприклад, азот перебуває в сполуках у ступенях окислення від —3 до +5: $\overset{-3}{NH_3}$, $\overset{-2}{N_2H_4}$, $\overset{+1}{N_2O}$,

---

[1] У сполуках, що складаються з двох елементів, негативний ступінь окислення приписують тому атому, який має більшу електронегативність.

$\overset{+2}{N}O$, $K\overset{+3}{N}O_2$, $\overset{+4}{N}O_2$, $H\overset{+5}{N}O_3$. У цьому випадку ступінь окислення —3 є найменшим, +5 — найбільшим, всі решта — проміжними.

Ступінь окислення атома, що утворює простий іон (складається з одного атома), дорівнює заряду цього іона. Наприклад, в іоні Ca^{2+} (заряд іона зазначається справа від символа) кальцій виявляє ступінь окислення +2. В іонах S^{2-} і Cl^- ступені окислення дорівнюють відповідно —2 і —1.

Ступені окислення атомів у простих речовинах приймаються такими, що дорівнюють нулю, наприклад $\overset{0}{H}_2$, $\overset{0}{P}_4$, $\overset{0}{Fe}$.

У прикладах з простими речовинами видно невідповідність валентності й абсолютного значення ступеня окислення. Так, у молекулі H_2 водень одновалентний, але його ступінь окислення дорівнює 0.

Розглянемо на прикладі сполуки $K_2Cr_2O_7$ розрахунок ступеня окислення хрому.

Ступінь окислення калію сталий і дорівнює +1. Кисень виявляє ступінь окислення —2. Отже, можна записати $\overset{+1}{K}_2\overset{x}{Cr}_2\overset{-2}{O}_7$. Враховуючи число атомів у формулі речовини, запишемо умову електронейтральності:

$$2 \cdot 1 + 2x + 7(-2) = 0.$$

Звідси дістаємо $x = 6$, тобто ступінь окислення хрому у сполуці дорівнює 6.

Поняття «ступінь окислення» широко використовується в хімії, особливо в неорганічній: при класифікації і номенклатурі речовин, при складанні хімічних рівнянь.

Задачі

1. Визначте ступінь окислення атомів у таких сполуках: $CaCl_2$, $HClO_4$, $Al(NO_3)_3$, H_3PO_4.
2. Передбачте мінімальний і максимальний ступені окислення селену (елемент № 34).

Розділ 4

ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

§ 4.1. ОКИСЛЕННЯ І ВІДНОВЛЕННЯ. КЛАСИФІКАЦІЯ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

Серед різноманітних хімічних реакцій можна виділити такі, що відбуваються із зміною ступеня окислення атомів, які входять до складу реагуючих речовин, наприклад:

$$\overset{0}{S} + \overset{0}{O_2} = \overset{+4}{S}\overset{-2}{O_2};$$

$$\overset{0}{Zn} + 2\overset{+1}{H}Cl = \overset{+2}{Zn}Cl_2 + \overset{0}{H_2};$$

$$2\overset{-1}{K}I + 2\overset{+3}{Fe}Cl_3 = 2\overset{+2}{Fe}Cl_2 + \overset{0}{I_2} + 2KCl.$$

У першій реакції змінюється ступінь окислення сірки і кисню, у другій — водню і цинку, у третій — заліза і йоду.

Реакції, що відбуваються із зміною ступеня окислення атомів, що входять до складу реагуючих речовин, називаються окислювально-відновними.

Перебіг окислювально-відновних реакцій, а отже, зміна ступеня окислення атомів зумовлені переходом електронів від одних атомів до інших. Процес віддавання електронів речовинами називається окисленням, наприклад:

$$\overset{0}{S} - 4e^- = \overset{+4}{S};\quad \overset{0}{Zn} - 2e^- = \overset{+2}{Zn};$$

$$2\overset{-1}{I} - 2e^- = \overset{0}{I_2}.$$

Під час окислення ступінь окислення атомів збільшується. Речовини, які під час перебігу хімічної реакції віддають електрони, називаються відновниками. У наведених вище прикладах сірка $\overset{0}{S}$, металічний цинк $\overset{0}{Zn}$ і йодид калію або йод із ступенем окислення —1 є відновниками. Отже, під час перебігу реакцій відновники окислюються.

Процес приєднання речовинами електронів називається відновленням, наприклад:

$$\overset{0}{O_2} + 4e^- = \overset{-2}{2O};\quad \overset{+1}{2H} + 2e^- = \overset{0}{H_2};$$

$$\overset{+3}{Fe} + e^- = \overset{+2}{Fe}.$$

Під час відновлення ступінь окислення атомів, що входять до складу реагуючих речовин, зменшується. Речо-

вини, які приєднують електрони, називаються окислювачами. У наведених прикладах реакцій окислювачами є кисень $\overset{0}{O_2}$, хлороводнева кислота або водень із ступенем окислення +1 (HCl або $\overset{+1}{H}$), хлорид заліза (III) або залізо із ступенем окислення +3 ($FeCl_3$ або $\overset{+3}{Fe}$).

У будь-якій окислювально-відновній реакції є речовини, які віддають і приєднують електрони, тобто процеси окислення і відновлення завжди супроводжують один одного. Можливі окислювально-відновні реакції, в яких беруть участь кілька окислювачів або відновників, наприклад:

$$2\overset{+1}{Ag}\overset{+5}{N}O_3\overset{-2}{} = 2\overset{0}{Ag} + 2\overset{+4}{N}O_2 + \overset{0}{O_2};$$

$$\overset{+3}{As_2}\overset{-2}{S_3} + 22H\overset{+5}{N}O_3 = 2H_3\overset{+5}{As}O_4 + 3\overset{+4}{S}O_2 + 22\overset{+4}{N}O_2 + 8H_2O.$$

У першому прикладі $\overset{+1}{Ag}$ і $\overset{+5}{N}$ — окислювачі (зменшують ступені окислення), $\overset{-2}{O}$ — відновник. У другому прикладі $\overset{+3}{As}$ і $\overset{-2}{S}$ — відновники (збільшують ступені окислення), $\overset{+5}{N}$ — окислювач.

Усі окислювально-відновні реакції поділяють на три типи.

1. Міжмолекулярні реакції; ступінь окислення змінюють атоми, що входять до складу різних вихідних речовин, наприклад:

$$\overset{0}{H_2} + \overset{+2}{Cu}O = \overset{0}{Cu} + \overset{+1}{H_2}O;$$

$$2\overset{-2}{H_2}\overset{+4}{S} + SO_2 = 3\overset{0}{S} + 2H_2O.$$

2. Внутрішньомолекулярні реакції; атоми, що змінюють ступінь окислення, входять до складу однієї сполуки (іноді це атоми одного елемента з різними ступенями окислення), наприклад:

$$2K\overset{+1}{Cl}\overset{-2}{O} = 2K\overset{-1}{Cl} + \overset{0}{O_2};$$

$$\overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_2 = \overset{0}{N_2} + 2H_2O.$$

3. Реакції диспропорціонування; атоми одного й того самого елемента з певним ступенем окислення є як окислювачами, так і відновниками, наприклад:

$2\overset{+1}{Cu}I = \overset{+2}{Cu}I_2 + \overset{0}{Cu}$; $\overset{0}{Cl_2} + H_2O = \overset{-1}{H}Cl + \overset{+1}{H}ClO$.

Реакції диспропорціонування (або самоокислення-самовідновлення) характерні для речовин, що містять атоми з проміжними ступенями окислення.

Задачі

1. Установіть, які з наведених нижче реакцій належать до окислювально-відновних, і зазначте окислювач і відновник:

а) $FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O$;
б) $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$;
в) $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$;
г) $2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$;
д) $FeO + H_2 = Fe + H_2O$.

2. Визначте тип наведених нижче окислювально-відновних реакцій, зазначте окислювач і відновник:

а) $2Na + Cl_2 = 2NaCl$;
б) $2NaClO_3 = 2NaCl + 3O_2$;
в) $3S + 6KOH = 2K_2S + K_2SO_3 + 3H_2O$;
г) $4NaClO_3 = 3NaClO_4 + NaCl$;
д) $2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$.

§ 4.2. МЕТОД ЕЛЕКТРОННОГО БАЛАНСУ

Стехіометричні коефіцієнти у рівняннях окислювально-відновних реакцій зручно добирати, використовуючи м е т о д е л е к т р о н н о г о б а л а н с у. Цей метод грунтується на порівнюванні ступенів окислення атомів у початкових і кінцевих речовинах. При розрахунку коефіцієнтів виходять з того положення, що число електронів, віддани х відновником, повинно дорівнювати числу електронів, приєднаних окислювачем.

Метод електронного балансу розглянуто нижче на прикладі кількох реакцій.

Приклад 1. Потрібно скласти рівняння окислювально-відновної реакції, що відбувається за схемою

$$SO_2 + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + NO.$$

Спочатку визначаємо, які атоми в ході реакції змінюють ступінь окислення:

$$\overset{+4}{S}O_2 + H\overset{+5}{N}O_3 + H_2O \rightarrow H_2\overset{+6}{S}O_4 + \overset{+2}{N}O.$$

Ступінь окислення сірки в ході реакції підвищується, азоту— знижується. Отже, $\overset{+4}{S}$ або SO_2 є відновником, $\overset{+5}{N}$ або HNO_3 — окислювачем. Отже, в ході реакції відбуваються такі процеси:

$$\overset{+4}{S} \rightarrow \overset{+6}{S};\quad \overset{+5}{N} \rightarrow \overset{+2}{N}.$$

Ці схеми записують у вигляді електронних рівнянь. Для цього слід додати до лівої частини або відняти від неї відповідне число електронів, необхідне для здійснення переходів:

$$\overset{+4}{S} - 2e^- = \overset{+6}{S};\quad \overset{+5}{N} + 3e^- = \overset{+2}{N}.$$

Для дотримання рівності числа електронів, відданих відновником і приєднаних окислювачем, необхідно підібрати множник для кожного з електронних рівнянь. У нашому прикладі перше електронне рівняння потрібно помножити на 3, друге — на 2:

$$\begin{array}{l|l} \overset{+4}{S} - 2e^- = \overset{+6}{S} & 3 \\ \overset{+5}{N} + 3e^- = \overset{+2}{N} & 2 \end{array}$$

Звідси випливає, що в рівнянні реакції біля формул речовин, що містять $\overset{+4}{S}$ і $\overset{+6}{S}$, повинен стояти коефіцієнт 3; біля формул речовин, що містять $\overset{+5}{N}$ і $\overset{+2}{N}$,— коефіцієнт 2. Підставивши ці коефіцієнти в схему реакції, дістаємо:

$$2SO_2 + 2HNO_3 + H_2O \rightarrow 3H_2SO_4 + 2NO.$$

Коефіцієнт перед формулою води знаходять методом добору, підрахувавши число атомів водню у правій і лівій частинах. Отже, рівняння цієї реакції слід записати так:

$$3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO.$$

Для перевірки правильності рівняння підраховують число атомів сірки, кисню, водню й азоту в обох частинах рівняння. Звичайно досить підрахувати число атомів якого-небудь одного елемента, наприклад кисню.

Приклад 2. Необхідно підібрати коефіцієнти в рівнянні окислювально-відновної реакції, що відбувається за схемою

$$Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO + NO_2 + O_2.$$

Визначаємо, які атоми змінюють ступінь окислення:

$$Cu(\overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3})_2 \rightarrow CuO + \overset{+4}{N}O_2 + \overset{0}{O_2}.$$

Отже, відновником є $\overset{-2}{O}$, окислювачем — $\overset{+5}{N}$. Вони входять до складу однієї речовини; значить, ця реація належить до типу внутрішньомолекулярних.

Складаємо електронні рівняння:

$$\begin{array}{l|l} \overset{-2}{2O} - 4e^- = \overset{0}{O_2} & 1 \\ \overset{+5}{N} + e^- = \overset{+4}{N} & 4 \end{array}$$

Підставляємо знайдені коефіцієнти у схему реакції:

$$2Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO + 4NO_2 + O_2.$$

Підбираємо коефіцієнт перед формулою оксиду міді (II):

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2.$$

Приклад 3. Методом електронного балансу слід скласти рівняння реакції, що відбувається за схемою

$$FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Визначаємо відновник, окислювач, продукти їх окислення і відновлення, зазначаючи ступені окислення елементів, які їх змінюють:

$$\overset{+2}{Fe}SO_4 + K_2\overset{+6}{Cr}_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow \overset{+3}{Fe}_2(SO_4)_3 + \overset{+3}{Cr}_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Тут $\overset{+2}{Fe}$ (або $FeSO_4$) — відновник, $\overset{+6}{Cr}$ (або $K_2Cr_2O_7$) — окислювач.

Складаємо електронні рівняння, враховуючи, що $K_2Cr_2O_7$, $Cr_2(SO_4)_3$ і $Fe_2(SO_4)_3$ кількістю речовини 1 моль містять відповідно 2 моль $\overset{+6}{Cr}$, 2 моль $\overset{+3}{Cr}$ і 2 моль $\overset{+3}{Fe}$:

$$\left.\begin{array}{l} 2\overset{+2}{Fe} - 2e^- = 2\overset{+3}{Fe} \\ 2\overset{+6}{Cr} + 6e^- = 2\overset{+3}{Cr} \end{array}\right| \begin{array}{l} 3 \\ 1 \end{array}$$

Визначаємо стехіометричні коефіцієнти біля формул відновника, окислювача та продуктів їх окислення і відновлення і підставляємо ці коефіцієнти у схему реакції:

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Методом добору знаходимо коефіцієнти для решти речовин у послідовності: сіль (K_2SO_4), кислота (H_2SO_4), вода. Остаточно дістаємо

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

Підрахувавши число атомів кисню у лівій і правій частинах рівняння, переконуємось у правильності його написання.

Задачі

Складіть рівняння окислювально-відновних реакцій, що відбуваються за схемами:

а) $HI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + H_2S + H_2O$;

б) $Al + V_2O_5 \rightarrow V + Al_2O_3$;

в) $K_2MnO_4 + CO_2 \rightarrow KMnO_4 + MnO_2 + K_2CO_3$;

г) $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$;

д) $NH_3 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$;

е) $HCl + KMnO_4 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + KCl + H_2O$;

є) $CrCl_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KCl + H_2O$;

ж) $Na_2SO_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$.

Зазначте відновник і окислювач.

§ 4.3. НАЙВАЖЛИВІШІ ОКИСЛЮВАЧІ ТА ВІДНОВНИКИ

Окислювально-відновні процеси досить поширені у природі. Наприклад, внаслідок діяльності вулканів виділяються сірководень та оксид сірки (IV), які взаємодіють один з одним, утворюючи сірку:

$$2\overset{-2}{H_2S} + \overset{+4}{SO_2} = \overset{0}{3S} + 2H_2O.$$

При грозових розрядах взаємодіють азот і кисень, що містяться у повітрі:

$$\overset{0}{N_2} + \overset{0}{O_2} = 2\overset{+2-2}{NO}; \quad 2\overset{+2}{NO} + \overset{0}{O_2} = 2\overset{+4-2}{NO_2}.$$

Багато технологічних процесів базується на окисленні і відновленні. Прикладами таких процесів можуть бути добування металів:

$$\overset{0}{Zn} + \overset{+2}{CuSO_4} = \overset{0}{Cu} + \overset{+2}{ZnSO_4};$$

$$2\overset{0}{Al} + \overset{+3}{Cr_2O_3} = 2\overset{0}{Cr} + \overset{+3}{Al_2O_3},$$

синтез оксидів сірки (IV) та сірки (VI) при добуванні сірчаної кислоти:

$$\overset{0}{S} + \overset{0}{O_2} = \overset{+4-2}{SO_2}; \quad 2\overset{+4}{SO_2} + \overset{0}{O_2} = 2\overset{+6-2}{SO_3},$$

горіння (у тому числі й горіння палива — вугілля):

$$\overset{0}{C} + \overset{0}{O_2} = \overset{+4-2}{CO_2}.$$

Розглянемо, які хімічні речовини виявляють властивості відновників, а які — окислювачів.

Найважливішими відновниками є:

1) прості речовини — метали;

2) прості речовини — неметали; наприклад водень H_2, вуглець C, кремній Si;

3) пероксид водню H_2O_2;

4) оксиди неметалів, наприклад оксид вуглецю (II) CO, оксид азоту (II) NO, оксид сірки (IV) SO_2;

5) кисневмісні кислоти, такі як сірчиста H_2SO_3, азотиста HNO_2, фосфориста H_2PO_3, та їхні солі;

6) безкисневі кислоти: сірководнева H_2S, хлороводнева HCl, бромоводнева HBr, йодоводнева HI — та їхні солі (сульфіди, хлориди, броміди та йодиди);

7) солі, в яких метали перебувають не в найвищих ступенях окислення: сполуки олова (II) $SnCl_2$; заліза (II) $FeSO_4$, хрому (III) $Cr_2(SO_4)_3$, марганцю (II) $MnSO_4$ тощо;

8) аміак NH_3.

До найважливіших окислювачів належать:

1) прості речовини — неметали: галогени F_2, Cl_2, Br_2, I_2, кисень O_2, озон O_3 тощо;

2) пероксид водню H_2O_2;

3) оксиди металів з високими ступенями окислення: оксид хрому (VI) CrO_3; оксид марганцю (VII) Mn_2O_7; оксид марганцю (IV) MnO_2, оксид свинцю (IV) PbO_2, оксид срібла Ag_2O;

4) кисневмісні кислоти: азотна кислота та її солі; концентрована сірчана кислота H_2SO_4, марганцева кислота $HMnO_4$ та її солі, зокрема перманганат калію $KMnO_4$;

5) солі кислот хрому: хромати, наприклад хромат калію K_2CrO_4, і дихромати, наприклад дихромат калію $K_2Cr_2O_7$; кисневмісні кислоти хлору, такі як хлорнуватиста $HClO$, хлорнувата $HClO_3$, хлорна $HClO_4$, та їхні солі;

6) солі деяких металів з високими ступенями окислення, наприклад срібла $AgNO_3$, міді (II) $CuSO_4$.

Деякі речовини, залежно від природи речовин, з якими вони взаємодіють, можуть виявляти властивості як окислювачів, так і відновників. Наприклад, пероксид водню H_2O_2 окислюється сильним окислювачем:

$$5\overset{-1}{H_2O_2} + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 3H_2SO_4 = 5\overset{0}{O_2} + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Одночасно пероксид водню може виявляти властивості окислювача при взаємодії з типовими відновниками, наприклад:

$$2K\overset{-1}{I} + H_2\overset{-1}{O_2} + H_2SO_4 = \overset{0}{I_2} + K_2SO_4 + 2H_2\overset{-2}{O}.$$

Інший приклад:

$$\overset{0}{Fe} + \overset{0}{S} = \overset{+2-2}{FeS};$$

$$\overset{0}{S} + 4H\overset{+5}{N}O_3 = \overset{+4}{S}O_2 + 4\overset{+4}{N}O_2 + 2H_2O.$$

Сірка є окислювачем у реакції з залізом і відновником у реакції з азотною кислотою.

Задачі

1. Зазначте, які з наведених нижче речовин є окислювачами, а які — відновниками: $FeCl_2$, Cl_2, Zn, NH_3, PbO_2, $Au_2(SO_4)_3$, $KClO_3$, $NaClO$.

2. Наведіть приклади реакцій, у яких оксид сірки (IV) виявляє властивості або окислювача, або відновника.

3. Наведіть приклади окислювально-відновних реакцій, які відбуваються в природі і використовуються у промислових процесах.

Розділ 5

РОЗЧИНИ. ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ

§ 5.1. РОЗЧИНИ. ПРИРОДА РОЗЧИНЕННЯ

Якщо часточки молекулярних або атомних розмірів якої-небудь речовини рівномірно розподілити серед часточок іншої речовини, то дістанемо гомогенну (однорідну)

систему — розчин. З розчинами ми стикаємось повсюди: повітря — однорідна газова система, розчинена у воді сіль — однорідна рідина, сплав нікелю й міді — однорідний твердий матеріал, все це приклади розчинів.

Під час розчинення речовин, що перебувають у різних агрегатних станах — газоподібному, рідкому, твердому, звичайно дістаємо системи, що перебувають у якомунебудь одному агрегатному стані. Наприклад, у воді можна розчинити газ — оксид вуглецю (IV) або тверду речовину — хлорид калію. В обох випадках утворюються однорідні рідкі системи. Залежно від того, в якому агрегатному стані перебувають розчини, їх поділяють на р і д к і, т в е р д і та г а з о в і.

Розчин повинен містити не менше двох компонентів, один з яких є розчинником, а інший — розчиненою речовиною. Р о з ч и н н и к — це компонент розчину, що перебуває в такому самому агрегатному стані, що й розчин. Наприклад, при взаємодії хлориду натрію (тверда речовина) і води (рідина) утворюється рідкий розчин. У цьому випадку вода — розчинник, хлорид натрію — розчинена речовина. Часто розчини утворюються речовинами, що перебувають в однакових агрегатних станах, наприклад спирт (рідина) і вода (рідина). У цьому випадку розчинником вважається компонент з найбільшим вмістом у системі.

Розміри часточок у розчинах становлять менше ніж 10^{-10} м. Це означає, що в розчинах речовини перебувають у вигляді молекул, атомів або іонів.

Системи, в яких часточки речовини розміром понад 10^{-10} м рівномірно розподілені в середовищі іншої речовини, називаються д и с п е р с н и м и. Ці системи гетерогенні, їхні властивості відрізняються від властивостей істинних розчинів. Дисперсні системи є предметом вивчення колоїдної хімії.

Отже, *розчином (або істинним розчином) називається гомогенна система змінного складу, що складається з двох або більшого числа компонентів, які подрібнені до розмірів атомів, іонів або молекул.*

Розчини мають велике значення в хімії, в них відбувається більшість хімічних реакцій. Багато технологічних процесів, наприклад добування азотної кислоти, гідрометалургійне виділення металів, відбувається у розчинах. Розчини (кислот, лугів, солей, органічних речовин) широко використовуються у різних галузях народного господарства та в побуті.

У цьому розділі розглянуто властивості в основному рідких розчинів, як найбільш поширених. Серед них найважливіше місце займають системи, в яких розчинником є вода. Останнім часом все ширше застосовуються і неводні розчинники — різноманітні неорганічні й органічні рідини, наприклад безводна сірчана кислота, рідкий аміак, ацетон, спирти. Тверді розчини розглянуто у розд. 10 при обговоренні властивостей металів.

Природа розчинення. Велика роль у встановленні природи процесу розчинення належить Д. І. Менделєєву — творцю хімічної теорії розчинів. Згідно з цією теорією розчинник хімічно взаємодіє з розчиненими речовинами. Значний внесок у розвиток хімічної теорії розчинів зробили російські вчені Д. П. Коновалов, І. О. Каблуков, В. О. Кістяківський.

Розглянемо деякі експериментальні факти, що доводять хімічну природу розчинення.

Розчинення будь-якої речовини супроводжується виділенням або поглинанням теплоти, що характерно для хімічних реакцій. Наприклад, при розчиненні у воді 1 моль газоподібного аміаку виділяється теплота (34 кДж), при розчиненні 1 моль хлориду амонію теплота поглинається (14,8 кДж).

При розчиненні деяких речовин утворюються забарвлені розчини. Забарвлення розчину зумовлене хімічною взаємодією розчиненої речовини з водою. Наприклад, безводний сульфат міді (II) — безбарвна речовина, а його розчин у воді має блакитне забарвлення.

Змішування компонентів розчину не є механічним процесом. Так, якщо змішати 100 мл безводної фосфорної кислоти і 100 мл води, то утвориться не 200, а 195 мл розчину. Це явище також свідчить про хімічну взаємодію розчинника з розчиненою речовиною.

В кінці XIX ст. набула поширення фізична теорія розчинів, в якій процес розчинення речовин розглядався як їх розподіл в інертному середовищі без хімічної взаємодії. Згідно з цією теорією допускалось, що рух часточок розчиненої речовини аналогічний хаотичному руху молекул газу. Фізичну теорію можна застосовувати до газових розчинів.

Розчинення — це складний фізико-хімічний процес, при якому відбувається взаємодія (електростатична, донорно-акцепторна, утворення водневого зв'язку) між часточками розчинника і розчинених речовин.

Продуктами взаємодії розчинника з розчиненими речовинами є сольвати, а процес їхнього утворення називається сольватацією. Окремим випадком сольватації є гідратація — взаємодія розчинених речовин з водою, в результаті якої утворюються гідрати. Молекули розчинника при сольватації (гідратації) не руйнуються. Більшість сольватів, у тому числі й гідрати,— малостійкі сполуки. Однак деякі гідрати утримують воду навіть у твердому кристалічному стані, наприклад $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова сіль), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (мідний купорос), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (залізний купорос). Такі речовини дістали назву кристалогідратів.

§ 5.2. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ СКЛАДУ РОЗЧИНУ

Склад розчину кількісно прийнято виражати через безрозмірні відносні величини — частки (масову, об'ємну, молярну) і розмірні величини — концентрації. Концентрація показує відношення маси або кількості розчиненої речовини до об'єму розчину.

Масова частка — це відношення маси компонента розчину B до маси розчину:

$$\omega(B) = m(B)/m. \qquad (5.1)$$

Масова частка виражається в частках одиниці або в процентах.

Нижче наведено приклади розрахунків з використанням масової частки.

Приклад 1. В 220 г води розчинили 30 г хлориду натрію. Обчисліть масову частку хлориду натрію в розчині.

Розв'язок. Маса розчину m складається з маси розчинника $m(H_2O)$ та маси розчиненої речовини $m(NaCl)$:

$$m = m(H_2O) + m(NaCl);$$
$$m = (220 + 30)\ г = 250\ г.$$

За рівнянням (5.1) знаходимо:

$$\omega(NaCl) = m(NaCl)/m;$$
$$\omega(NaCl) = 30/250 = 0{,}12, \text{ або } 12\ \%.$$

Приклад 2. Визначте масу хлориду натрію, який потрібно розчинити у воді, щоб дістати 100 мл розчину з масовою часткою NaCl 20 %. Густина розчину $\rho = 1{,}5$ г/мл.

Розв'язок. Маса розчину, який потрібно приготувати, становить:

$$m = V\rho;\ m = 100 \cdot 1{,}15\ г = 115\ г,$$

де V — об'єм розчину.

З рівняння (5.1) випливає:

$$m(\text{NaCl}) = m\omega(\text{NaCl});$$

$$m(\text{NaCl}) = 115 \cdot 0{,}2 \text{ г} = 23 \text{ г}.$$

Приклад 3. Потрібно приготувати 200 мл розчину з масовою часткою сірчаної кислоти 6 % (густина розчину $\rho = 1{,}04$ г/мл). Який об'єм розчину з масовою часткою H_2SO_4 60 % (густина $\rho' = 1{,}5$ г/мл) потрібен для цього?

Розв'язок. Маса розчину, який необхідно приготувати, дорівнює:

$$m = V\rho; \quad m = 200 \cdot 1{,}04 = 208 \text{ г}.$$

Визначаємо масу H_2SO_4 (безводної), необхідної для приготування 208 г 6 %-го розчину, використовуючи рівняння (5.1):

$$m(H_2SO_4) = m\omega(H_2SO_4);$$

$$m(H_2SO_4) = 208 \cdot 0{,}06 \text{ г} = 12{,}5 \text{ г}.$$

Визначаємо масу 60 %-го розчину сірчаної кислоти, в якому міститься 12,5 г H_2SO_4 (позначення з індексом «штрих» стосуються 60 %-го розчину):

$$m' = m(H_2SO_4)/\omega'(H_2SO_4);$$

$$m' = 12{,}5/0{,}6 \text{ г} = 20{,}8 \text{ г}.$$

Об'єм 60 %-го розчину становитиме:

$$V' = m'/\rho'; \quad V' = 20{,}8/1{,}5 \text{ мл} = 13{,}9 \text{ мл}.$$

Приклад 4. Розрахуйте масу глауберової солі $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, яку потрібно взяти для приготування 300 г розчину з масовою часткою сульфату натрію 8 %.

Розв'язок. Визначаємо масу і кількість речовини Na_2SO_4, необхідної для приготування 300 г 8 %-го розчину:

$$m(Na_2SO_4) = m\omega(Na_2SO_4);$$

$$m(Na_2SO_4) = 300 \cdot 0{,}08 \text{ г} = 24 \text{ г};$$

$$n(Na_2SO_4) = m(Na_2SO_4)/M(Na_2SO_4);$$

$$n(Na_2SO_4) = 24/142 \text{ моль} = 0{,}169 \text{ моль}.$$

З формули сполуки $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ виходить:

$$n(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O) = n(Na_2SO_4);$$

$$n(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O) = 0{,}169 \text{ моль}.$$

Розраховуємо масу кристалогідрату:

$$m(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O) = n(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O)M(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O);$$

$$m(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O) = 0{,}169 \cdot 322 \text{ г} = 54{,}4 \text{ г}.$$

О б' є м н а ч а с т к а — це відношення об'єму компонента розчину B до об'єму розчину:

$$\varphi(B) = V(B)/V. \qquad (5.2)$$

Об'ємну частку виражають у частках одиниці або в процентах. Найчастіше цю величину використовують для характеристики складу газових розчинів і розчинів, утворених двома і більше рідинами. Наприклад, об'ємна частка азоту в повітрі становить $\varphi(N_2) = 0{,}78$, або 78 %.

Молярна частка — це відношення кількості речовини компонента розчину B до суми кількостей речовин усіх компонентів розчину:

$$\chi(B) = n(B)/n, \qquad (5.3)$$

де $n = n(A) + n(B) + \ldots$; A, B, ... — компоненти розчину.

Молярна частка виражається в частках одиниці або в процентах.

Розглянемо приклад розрахунку молярної частки.

Приклад 5. У 44,1 г води розчинили 2 г гідроксиду натрію. Обчисліть молярну частку NaOH.

Розв'язок. Обчислюємо кількості речовин NaOH і H_2O, взяті для приготування розчину:

$$n(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH})/M(\text{NaOH});$$
$$n(\text{NaOH}) = 2/40 \text{ моль} = 0{,}05 \text{ моль};$$
$$n(H_2O) = m(H_2O)/M(H_2O);$$
$$n(H_2O) = 44{,}1/18 \text{ моль} = 2{,}45 \text{ моль}.$$

Використовуючи формулу (5.3), розрахуємо молярну частку гідроксиду натрію:

$$\chi(\text{NAOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{NaOH}) + n(H_2O)};$$

$$\chi(\text{NAOH}) = \frac{0{,}05}{0{,}05 + 2{,}45} = 0{,}02, \text{ або } 2\ \%.$$

Молярна концентрація — це відношення кількості розчиненої речовини B до об'єму розчину:

$$c(B) = n(B)/V. \qquad (5.4)$$

За Міжнародною системою одиниць (СІ) молярна концентрація виражається в моль/м^3, але найчастіше використовується одиниця моль/л.

Для позначення молярної концентрації звичайно використовується символ M, наприклад: 1 M — одномолярний розчин ($c = 1$ моль/л); 0,1 M — децимолярний розчин ($c = 0{,}1$ моль/л); 0,01 M — сантимолярний розчин ($c = 0{,}01$ моль/л).

Нижче наведено приклади розрахунків з використанням молярної концентрації.

Приклад 6. Визначте масу нітрату натрію, яка потрібна для приготування 2 л децимолярного розчину.

Розв'язок. Використовуючи рівняння (5.4), визначаємо необхідну кількість речовини $NaNO_3$:

$$n(NaNO_3) = c(NaNO_3)V;$$
$$n(NaNO_3) = 0{,}1 \cdot 2 \text{ моль} = 0{,}2 \text{ моль}.$$

Молярна маса нітрату натрію становить $M(NaNO_3) = 85$ г/моль, отже,

$$m(NaNO_3) = n(NaNO_3)M(NaNO_3);$$

$$m(NaNO_3) = 0{,}2 \cdot 85 \text{ г} = 17 \text{ г}.$$

Приклад 7. Визначте масову частку азотної кислоти (в процентах) у 4,3 *М* розчині HNO_3, густина якого становить $\rho = 1{,}14$ г/мл.

Розв'язок. Для розрахунку вибираємо довільний об'єм 4,3 *М* розчину азотної кислоти, наприклад $V = 1$ л. З рівняння (5.4) знаходимо:

$$n(HNO_3) = c(HNO_3)V;$$

$$n(HNO_3) = 4{,}3 \cdot 1 \text{ моль} = 4{,}3 \text{ моль}.$$

Молярна маса азотної кислоти $M(HNO_3) = 63$ г/моль, тоді

$$m(HNO_3) = n(HNO_3)M(HNO_3);$$

$$m(HNO_3) = 4{,}3 \cdot 63 \text{ г} = 271 \text{ г}.$$

Визначаємо масу розчину азотної кислоти, об'єм якого дорівнює 1 л (1000 мл):

$$m = V\rho; \quad m = 1000 \cdot 1{,}14 \text{ г} = 1140 \text{ г}.$$

Отже, масова частка кислоти становитиме:

$$\omega(HNO_3) = m(HNO_3)/m = 271/1140 = 0{,}238, \text{ або } 23{,}8\ \%.$$

Приклад 8. Який об'єм децимолярного розчину гідроксиду калію потрібен для повного осадження міді (II) у вигляді гідроксиду з 150 г розчину з масовою часткою $CuCl_2$ 4 %?

Розв'язок. Складемо рівняння реакції між хлоридом міді (II) і гідроксидом калію:

$$CuCl_2 + 2KOH = Cu(OH)_2\downarrow + 2KCl.$$

Визначаємо масу і кількість речовини $CuCl_2$, що міститься у 150 г розчину з $\omega(CuCl_2) = 4$ %:

$$m(CuCl_2) = m\omega(CuCl_2);$$

$$m(CuCl_2) = 150 \cdot 0{,}04 \text{ г} = 6 \text{ г};$$

$$n(CuCl_2) = m(CuCl_2)/M(CuCl_2);$$

$$n(CuCl_2) = 6/135 \text{ моль} = 0{,}0044 \text{ моль}.$$

З рівняння реакції випливає, що з 1 моль $CuCl_2$ взаємодіють 2 моль KOH, отже,

$$n(KOH) = 2n(CuCl_2); \quad n(KOH) = 2 \cdot 0{,}0044 \text{ моль} = 0{,}0088 \text{ моль}.$$

Така кількість речовини KOH міститиметься у розчині об'ємом *V*:

$$V = n(KOH/c(KOH); \quad V = 0{,}0088/0{,}1 \text{ л} = 0{,}088 \text{ л} = 88 \text{ мл}.$$

Масова концентрація — це відношення маси розчиненої речовини *B* до об'єму розчину:

$$\rho(B) = m(B)/V. \tag{5.5}$$

Одиниця СІ масової концентрації кг/м^3, звичайно використовуються одиниці г/л і г/мл.

Молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація) — це відношення кількості речовини еквівалента до об'єму розчину:

$$c(f_{екв}B) = n(f_{екв}B)/V. \tag{5.6}$$

Величина $n(f_{екв}B)$ обчислюється за формулою (1.11). Молярну концентрацію еквівалента звичайно виражають у моль/л.

Для позначення нормальної концентрації використовують символ н., наприклад: 1 н.— однонормальний розчин ($c=1$ моль/л); 0,1 н.— децинормальний розчин ($c=0{,}1$ моль/л); 0,01 н.— сантинормальний розчин ($c=0{,}01$ моль/л).

Якщо відомий фактор еквівалентності, то можна від нормальної концентрації перейти до молярної і назад, використовуючи рівняння

$$c(B)=c(f_{екв}B)f_{екв}(B). \qquad (5.7)$$

Використовуючи кількісне співвідношення, що випливає з закону еквівалентів [див. формулу (1.12)] та визначення нормальної концентрації (5.6), можна дістати формулу

$$c(f_{екв}A)V(A)=c(f_{екв}B)V(B), \qquad (5.8)$$

де $c(f_{екв}A)$ і $c(f_{екв}B)$ — нормальні концентрації реагуючих речовин A і B, що знаходяться в розчинах; $V(A)$ і $V(B)$ — об'єми розчинів, що містять відповідно речовини A і B.

Отже, якщо відома концентрація однієї з реагуючих речовин і об'єми розчинів обох речовин, що беруть участь у реакції, можна визначити нормальну концентрацію другого розчину, використовуючи формулу (5.8). Такі розрахунки проводять при визначенні концентрації речовин методом титрування.

Розглянемо приклад розрахунку нормальної концентрації.

Приклад 9. Для повного титрування 20 мл розчину сірчаної кислоти витрачено 24 мл децинормального розчину гідроксиду калію. Обчисліть нормальну і молярну концентрації розчину сірчаної кислоти.

Розв'язок. Згідно з формулою (5.8) запишемо:

$$c(f_{екв}H_2SO_4)=c(f_{екв}KOH)V(KOH)/V(H_2SO_4);$$
$$c(f_{екв}H_2SO_4)=0{,}1\cdot 24/20 \text{ моль/л}=0{,}12 \text{ моль/л},$$

тобто 0,12 н. розчин H_2SO_4.

В умові сказано, що кислота відтитрована повністю, отже, реакція нейтралізації відповідає рівнянню

$$H_2SO_4+2KOH=K_2SO_4+2H_2O.$$

Фактор еквівалентності сірчаної кислоти у цій реакції дорівнює 1/2. За рівнянням (5.7) розраховуємо:

$$c(H_2SO_4)=c(f_{екв}H_2SO_4)f_{екв}(H_2SO_4);$$
$$c(H_2SO_4)=0{,}12\cdot {}^1/_2 \text{ моль/л}=0{,}06 \text{ моль/л},$$

тобто 0,06 M розчин H_2SO_4.

Задачі

1. Визначте масу гідроксиду натрію, який потрібно взяти для приготування 200 мл розчину з масовою часткою NaOH 30 % (густина розчину $\rho = 1{,}33$ г/мл). *Відповідь:* 79,8 г.

2. В 40 г води розчинили 3,5 г залізного купоросу $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Обчисліть масову частку сульфату заліза (II) у добутому розчині. *Відповідь:* 4,4 %.

3. В 600 г води розчинили аміак NH_3 об'ємом 560 мл (нормальні умови). Визначте масову частку аміаку в добутому розчині. *Відповідь:* 0,071 %.

4. Який об'єм розчину з масовою часткою H_2SO_4 88 % (густина $\rho_1 = 1{,}8$ г/мл) потрібно взяти для приготування 300 мл розчину з масовою часткою кислоти 40 % (густина $\rho_2 = 1{,}3$ г/мл)? *Відповідь:* 98,5 мл.

5. Визначте масову частку карбонату калію в 2*М* розчині карбонату калію, густина якого дорівнює 1,21 г/мл. *Відповідь:* 22,8 %.

6. Розчин з масовою часткою гідроксиду калію KOH 15 % має густину $\rho = 1{,}14$ г/мл. Обчисліть молярну концентрацію розчину і молярну частку KOH. *Відповідь:* 3 *М*; 4,6 %.

7. Який об'єм 0,12 н. розчину гідроксиду натрію потрібен для реакції з 40 мл 0,15 н. розчину сірчаної кислоти? *Відповідь:* 50 мл.

§ 5.3. РОЗЧИННІСТЬ РЕЧОВИН У ВОДІ

Під р о з ч и н н і с т ю розуміють здатність речовини утворювати розчини.

Розчин, в якому можна розчинити ще деяку кількість речовини, що розчиняється, при даній температурі, є н е н а с и ч е н и м. В міру розчинення речовини, наприклад кристалічної речовини *В*, наступає такий стан, коли з добавлянням нових порцій речовини *В* концентрація її в розчині не збільшуватиметься, тобто встановиться динамічна рівновага

$$B \text{ (кристалічна)} \rightleftharpoons B \text{ (в розчині)}.$$

Розчин, що перебуває в стані рівноваги з розчиненою речовиною, називається н а с и ч е н и м.

Іноді вдається добути п е р е с и ч е н і розчини з концентрацією розчиненої речовини вищою, ніж потрібно для насичення. Такі розчини легко руйнуються; утворюється насичений розчин і виділяється надлишок розчиненої речовини.

Кількісною характеристикою розчинності є концентрація насиченого розчину речовини при даній температурі. Її можна подати за допомогою одного із способів вираження складу розчину (див. § 5.2) або через коефіцієнт розчинності. Коефіцієнт розчинності — це маса (у грамах) речовини, що насичує за даних умов 100 г розчинника.

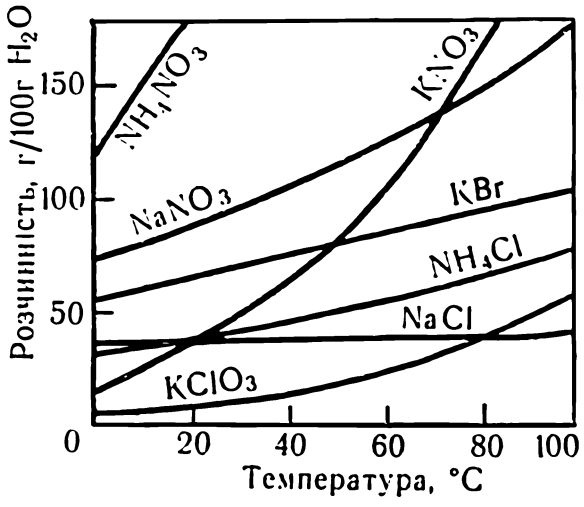


Рис. 5.1. Залежність розчинності деяких солей у воді від температури

Розглянемо приклад розрахунку з використанням коефіцієнта розчинності.

Приклад 1. Коефіцієнт розчинності сульфату міді (II) у воді при 20 °С дорівнює 17,2 г на 100 г H_2O. Визначте масову частку сульфату міді (II) у насиченому водному розчині при 20 °С.

Розв'язок. Коефіцієнт розчинності $CuSO_4$, що дорівнює 17,2 г, показує, що $m(CuSO_4) = 17{,}2$ г, $m(H_2O) = 100$ г. Тоді маса розчину становитиме:

$$m = m(CuSO_4) + m(H_2O);\ m = (17{,}2 + 100)\ г = 117{,}2\ г.$$

За рівнянням (5.1) обчислюємо масову частку сульфату міді (II):

$$\omega(CuSO_4) = m(CuSO_4)/m;$$

$$\omega(CuSO_4) = 17{,}2/117{,}2 = 0{,}147, \text{ або } 14{,}7\ \%.$$

У воді більшою чи меншою мірою розчиняються всі неорганічні речовини (якщо тільки вони не розкладаються при стиканні з водою). За розчинністю речовин у воді їх звичайно поділяють на р о з ч и н н і (розчинність понад 1 г у 100 г води), м а л о р о з ч и н н і (0,1—1 г у 100 г води) і практично н е р о з ч и н н і (менша ніж 0,1 г у 100 г води).

Розчинність твердих речовин у воді залежить переважно від температури. Як правило, з підвищенням температури розчинність твердих речовин у воді збільшується, що видно з рис. 5.1.

Розчинність таких газів, як водень, кисень, азот, у воді невелика, що зумовлено слабкою хімічною взаємодією цих газів з водою. Так, при температурі 20 °С і тиску 101 325 Па в 1 л води можна розчинити всього 16 мл азоту або 31 мл кисню. Деякі гази, наприклад оксид сірки (IV), хлороводень і аміак, сильно взаємодіють з водою, тому їх розчинність у воді велика. Розчинність газів у воді, як правило, зменшується з підвищенням температури, але збільшується із зростанням тиску.

§ 5.4. ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ

Водні розчини деяких речовин є провідниками електричного струму. Ці речовини належать до е л е к т р о л і т і в. Електролітами є кислоти, основи і солі. Багато речовин виявляють властивості електролітів у розплавленому стані.

Електрична провідність розчинів і розплавів електролітів зумовлена наявністю у них позитивно і негативно заряджених іонів, які утворюються з молекул або кристалічних речовин. Уявлення про утворення іонів у розчинах електролітів утвердилося в хімії в першій половині XIX ст. завдяки працям англійського фізика і хіміка М. Фарадея. *Процес розщеплення електролітів на іони у водних розчинах і розплавах називається електролітичною дисоціацією.*

Розчини деяких речовин у воді не проводять електричний струм. Такі речовини називаються **неелектролітами**. Неелектролітами є багато органічних сполук, наприклад сахари, спирти.

Теорія електролітичної дисоціації для водних розчинів була сформульована шведським ученим С. Арреніусом у 1887 р. Розглянемо основні положення цієї теорії.

1. При розчиненні у воді молекули електролітів дисоціюють (розщеплюються) на позитивно і негативно заряджені іони. Іони можуть бути утворені з одного атома — **прості іони** і кількох атомів — **складні іони**. Приклади простих іонів: натрій-іони Na^+, мідь (II)-іони Cu^{2+}, хлорид-іони Cl^-, сульфід-іони S^{2-}; приклади складних іонів: сульфат-іони SO_4^{2-}, перманганат-іони MnO_4^-, амоній-іони NH_4^+. Справа вгорі від формули іона зазначається його заряд у відносних одиницях (заряд електрона приймається за -1). На відміну від запису ступеня окислення (див. § 3.5) при зазначенні заряду іона спочатку записується число одиниць заряду (число 1 звичайно опускають), а потім — знак заряду («плюс», «мінус»), наприклад: PO_4^{3-}, NO_3^-, Na^+, Al^{3+}.

2. Дисоціація — оборотний процес. Як правило, він не відбувається до кінця, а в системі встановлюється динамічна рівновага, тобто такий стан, при якому швидкість дисоціації дорівнює швидкості зворотного процесу — утворення вихідних молекул. Тому у рівняннях дисоціації замість знака «дорівнює» ставлять знак оборотності ($\rightleftharpoons$), наприклад:

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-.$$

3. Іони у водному розчині перебувають в хаотичному русі. Якщо в розчин електроліту занурити електроди і прикласти до них електричну напругу, то іони набувають напрямленого руху: позитивно заряджені іони переміщуються до катода (негативно зарядженого електрода), а негативно заряджені іони — до анода (позитивно зарядже-

ного електрода). Внаслідок цього іони дістали назви: позитивно заряджені — к а т і о н и, негативно заряджені — а н і о н и. Отже, в наведеному вище рівнянні дисоціації молекули HCl катіоном є H^+, а Cl^- — аніон.

Причини електролітичної дисоціації. Теорія Арреніуса не пояснює причин електролітичної дисоціації, вони були встановлені пізніше.

Розглянемо електролітичну дисоціацію речовин з іонним і полярним ковалентним зв'язком. Припустимо, що у воду помістили кристали хлориду натрію NaCl — речовини з іонним зв'язком. Полярні молекули води електростатично притягуються позитивно зарядженими кінцями до негативно заряджених іонів Cl^- у хлориді натрію, а негативно зарядженими кінцями — до позитивно заряджених іонів Na^+ (рис. 5.2). Внаслідок такої взаємодії іонів з диполями води послаблюється зв'язок між іонами кристала, і вони переходять у розчин у вигляді г і д р а т о в а н и х і о н і в. Уявлення про гідратацію іонів, тобто про виникнення хімічного зв'язку між іонами і молекулами води, введено російським вченим І. О. Каблуковим і стало розвитком хімічної теорії розчинів.

У неводних розчинниках також можлива електролітична дисоціація з утворенням с о л ь в а т о в а н и х і о н і в.

Гідратації зазнають всі іони у водних розчинах, у тому числі й іони водню, які можуть утворювати хімічні зв'язки з однією, двома і більшим числом молекул води. Звичайно гідратовані іони водню зображують формулою H_3O^+ (точніше, $H_3O^+ \cdot nH_2O$, де $n = 0...4$) і називають і о н о м г і д р о к с о н і ю.

На рис. 5.3 зображено схему розщеплення молекули хлороводню з полярним ковалентним зв'язком. При взаємодії полярної молекули HCl з диполями води відбувається розрив зв'язку між атомами водню і хлору, і моле-

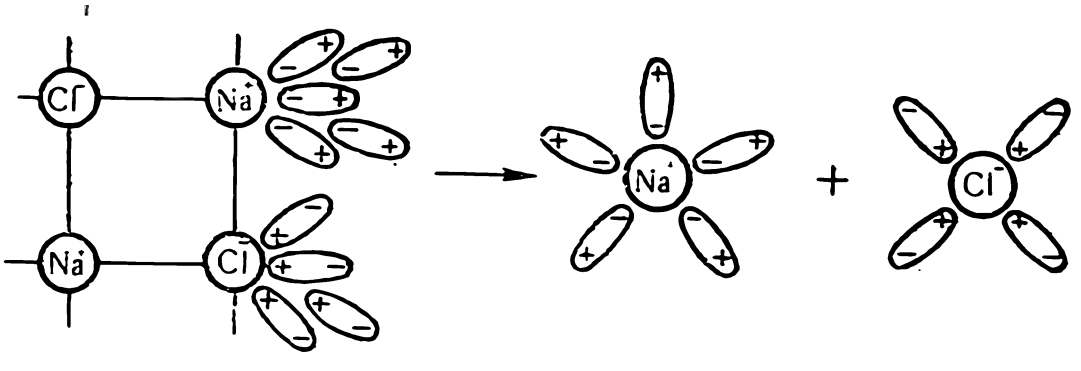


Рис. 5.2. Схема дисоціації хлориду натрію у водному розчині

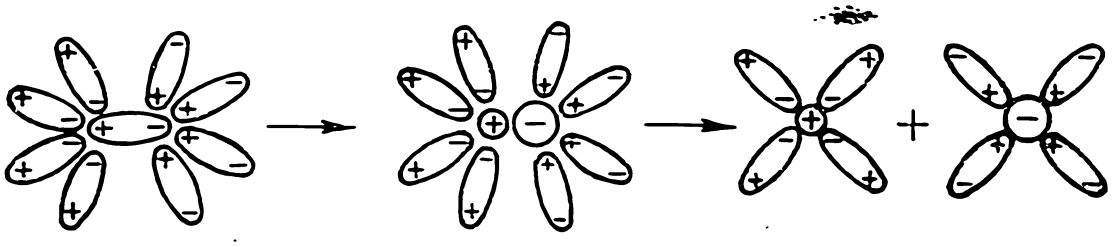


Рис. 5.3. Схема дисоціації молекули хлороводню у водному розчині

кула набуває іонної структури. Потім молекула з іонним зв'язком розщеплюється на окремі гідратовані іони.

Запишемо рівняння дисоціації електроліта AB, який при взаємодії з n моль води дисоціює з утворенням гідратованих іонів A^+ і B^-:

$$AB + n\mathrm{H_2O} \rightleftharpoons A^+ m\mathrm{H_2O} + B^-(n-m)\mathrm{H_2O}.$$

Звичайно рівняння дисоціації записують у спрощеній формі без урахування гідратації іонів:

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-.$$

Це рівняння умовне. Воно не відображує роль води у дисоціації, тобто не розкриває механізм процесу. Однак такі рівняння загальноприйняті і використовуватимуться надалі.

Ступінь дисоціації. Для кількісної характеристики електролітичної дисоціації введено поняття ступінь дисоціації, який дорівнює відношенню кількості речовини електроліту, що розщепився на іони, до загальної кількості речовини цього електроліту, введеного в розчин:

$$\alpha = n_{\text{дис}}/n. \qquad (5.9)$$

Ступінь дисоціації — безрозмірна величина, його виражають у частках одиниці або в процентах. При повній дисоціації електроліту на іони $\alpha = 1$, або 100 %. Для неелектролітів, які не дисоціюють на іони, $\alpha = 0$.

Ступінь дисоціації залежить від концентрації електроліту і температури. З теорії електролітичної дисоціації випливає, що чим менша концентрація електроліту в розчині, тим більший ступінь дисоціації. При безкінечному розбавлянні розчину ступінь дисоціації наближається до 1 (100 %). Наприклад, ступінь дисоціації гідроксиду натрію NaOH залежно від концентрації електроліту змінюється так: для розчину з концентрацією $c = 1$ моль/л $\alpha = 0{,}73$ (18 °С), для $c = 0{,}1$ моль/л $\alpha = 0{,}84$ і для $c = 0{,}01$ моль/л $\alpha = 0{,}95$.

З підвищенням температури ступінь дисоціації зростає.

Використовуючи значення ступеня дисоціації, можна обчислити молярну концентрацію іонів у розчині. Наприклад, електроліт A_xB_y дисоціює за рівнянням

$$A_xB_y \rightleftharpoons xA^{y+} + yB^{x-}.$$

Молярна концентрація іонів A^{y+} визначається за формулою

$$c(A^{y+}) = c(A_xB_y)\alpha N(A^{y+}), \qquad (5.10)$$

де $c(A_xB_y)$ — молярна концентрація розчину електроліту; α — ступінь дисоціації електроліту A_xB_y; $N(A^{y+})$ — число іонів A^{y+}, що утворюються під час розщеплення молекули A_xB_y, тобто $N(A^{y+}) = x$.

Задачі

1. Хлорид алюмінію дисоціює згідно з рівнянням $AlCl_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3Cl^-$ Вважаючи дисоціацію електроліту повною, обчисліть молярну концентрацію хлорид-іонів у 0,002 *М* розчині хлориду алюмінію. *Відповідь:* 0,006 моль/л.

2. Ступінь дисоціації фтороводневої кислоти HF в 0,1 *М* розчині дорівнює 15 %. Розрахуйте концентрацію іонів водню в цьому розчині. *Відповідь:* 0,015 моль/л.

§ 5.5. ДИСОЦІАЦІЯ КИСЛОТ, ОСНОВ І СОЛЕЙ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Дисоціація кислот. При дисоціації кислот завжди утворюються іони водню H^+ (точніше, іони гідроксонію H_3O^+), які зумовлюють найважливіші властивості кислот (кислий смак, дія на індикатори, взаємодія з основами тощо):

$$\underset{\text{Азотна кислота}}{HNO_3} \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-;$$

$$\underset{\text{Хлорнуватиста кислота}}{HClO} \rightleftharpoons H^+ + ClO^-.$$

Інших катіонів, крім іонів водню (тобто катіонів гідроксонію), при дисоціації кислот не утворюється. Отже, з точки зору теорії електролітичної дисоціації *кислоти — це електроліти, при дисоціації яких у водних розчинах утворюються катіони тільки одного типу — гідратовані іони водню.*

Число іонів водню, яке може утворюватися при розщепленні однієї молекули кислоти, визначає основність

кислоти. Наприклад, HCl і HClO — одноосновні кислоти, H_3PO_4 — трьохосновна кислота.

Двох- і багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто, поступово відщеплюючи іони водню. Наприклад, для вугільної кислоти H_2CO_3 процес дисоціації відбувається за двома ступенями:

I ступінь $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$;

II ступінь $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$.

За першим ступенем кислоти дисоціюють більшою мірою, ніж за другим. Так, аналіз водного розчину вугільної кислоти показує, що в ньому поряд з недисоційованими молекулами та іонами водню містяться іони HCO_3^- і CO_3^{2-}, причому кількість іонів HCO_3^- більша, ніж CO_3^{2-}.

Дисоціація трьохосновної кислоти, наприклад фосфорної H_3PO_4, відбувається за трьома ступенями:

I ступінь $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$;

II ступінь $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$;

III ступінь $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$.

Найбільшою мірою фосфорна кислота дисоціює за першим ступенем, найменшою — за третім.

Дисоціація основ. При дисоціації основ утворюються гідроксид-іони OH^-, з наявністю яких пов'язані основні властивості (зміна забарвлення індикаторів, взаємодія з кислотами тощо). Наприклад, дисоціацію гідроксиду натрію можна зобразити рівнянням

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-.$$

Отже, *основи — це електроліти, які у водних розчинах дисоціюють з утворенням аніонів тільки одного типу — гідроксид-іонів.*

Число гідроксид-іонів, які утворюються при розщепленні однієї молекули, визначає кислотність основи. Наприклад, NaOH і KOH — однокислотні основи, $Ba(OH)_2$ і $Cu(OH)_2$ — двокислотні основи, $Bi(OH)_3$ і $La(OH)_3$ — трикислотні основи. Дво- і трикислотні основи дисоціюють у водних розчинах ступінчасто, тобто поступово відщеплюють гідроксид-іони. Так, для гідроксиду кальцію $Ca(OH)_2$ дисоціація відбувається за двома ступенями:

I ступінь $Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaOH^+ + OH^-$;

II ступінь $CaOH^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + OH$.

Гідроксиди деяких металів можуть дисоціювати за механізмом дисоціації основ і за механізмом дисоціації кислот. До таких сполук належать гідроксиди цинку $Zn(OH)_2$, берилію $Be(OH)_2$, алюмінію $Al(OH)_3$, хрому (III),

$Cr(OH)_3$, олова (II) $Sn(OH)_2$ та багато інших. Наприклад, дисоціація гідроксиду цинку може відбуватися так:

основний механізм $Zn(OH)_2 \rightleftharpoons ZnOH^+ + OH^-$;

$ZnOH^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + OH^-$;

кислотний механізм $Zn(OH)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + [Zn(OH)_4]^{2-}$.

Речовини, які при дисоціації утворюють як іони водню, так і гідроксид-іони, називаються амфотерними сполуками, або амфолітами.

Основи, амфотерні гідроксиди і кисневмісні кислоти можна назвати гідроксидами — речовинами, що містять гідроксид-групи OH^-. Загальна формула гідроксидів ROH, де R — деяка частинка. Наприклад, NaOH — гідроксид натрію, H_2SO_4, або $SO_2(OH)_2$ — сірчана кислота, або дигідроксид-діоксид сірки (VI).

Гідроксиди можуть дисоціювати за двома механізмами:

кислотний механізм $ROH \rightleftharpoons RO^- + H^+$;

основний механізм $ROH \rightleftharpoons R^+ + OH^-$.

Переважна дисоціація за одним з механізмів залежить від положення елемента, що утворює гідроксид, у періодичній системі Д. І. Менделєєва. Посилення кислотних і послаблення основних властивостей гідроксидів простежується в періодах — зліва направо, в групах — знизу вверх. Зміну властивостей гідроксидів елементів у межах одного періоду (3-го) наочно показує така схема:

Гідроксид	NaOH	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	H_2SiO_3	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
Властивості	Сильна основа	Слабка основа	Амфотерний гідроксид	Слабка кислота	Кислота середньої сили	Сильна кислота	Сильна кислота

Посилення кислотних властивостей

Дисоціація солей. *Солі — це електроліти, при дисоціації яких утворюються катіони металів (або катіон амонію NH_4^+) й аніони кислотних залишків,* наприклад:

$KNO_3 \rightleftharpoons K^+ + NO_3^-$; $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4 + Cl^-$.

Розрізняють кілька типів солей: середні, кислі й основні.

Середні солі дисоціюють практично повністю, наприклад:

$CaCl_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2Cl^-$;

$Fe_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 3SO_4^-$.

В результаті утворюються тільки катіони металу й аніони кислотного залишку.

Дисоціація кислих солей відбувається ступінчасто. Наприклад, дигідрофосфат калію KH_2PO_4 дисоціює так:

I ступінь $KH_2PO_4 \rightleftharpoons K^+ + H_2PO_4^-$;

II ступінь $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$;

III ступінь $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$.

Внаслідок дисоціації кислих солей утворюються два типи катіонів: катіони металу та іони водню.

Розглянемо дисоціацію основної солі на прикладі гідроксохлориду кальцію $Ca(OH)Cl$:

I ступінь $Ca(OH)Cl \rightleftharpoons CaOH^+ + Cl^-$;

II ступінь $CaOH^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + OH^-$.

При дисоціації основних солей завжди утворюються два типи аніонів: аніон кислотного залишку і гідроксид-іон.

Задачі

1. Напишіть схеми дисоціації електролітів: HNO_2, H_2S, H_3AsO_4, $LiOH$, $Cu(OH)_2$, $NaHS$, $Cu(OH)NO_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2SO_4$.
2. Зобразіть схеми дисоціації амфотерних електролітів $Be(OH)_2$ і $Al(OH)_3$.
3. Напишіть формули гідроксидів елементів 2-го періоду періодичної системи Д. І. Менделєєва і покажіть, як змінюються їхні кислотно-основні властивості.

§ 5.6. СЛАБКІ ТА СИЛЬНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ. КОНСТАНТА ДИСОЦІАЦІЇ

Залежно від ступеня дисоціації всі електроліти поділяють на слабкі та сильні. Такий поділ умовний, оскільки ступінь дисоціації залежить від концентрації електроліту і температури розчину і внаслідок цього може змінюватись у широких межах.

Слабкі електроліти — це речовини, які лише частково дисоціюють на іони. З неорганічних сполук до них належать: вода, пероксид водню H_2O_2, деякі неорганічні кислоти, такі як вугільна H_2CO_3, сірководнева H_2S, кремнієва H_2SiO_3, сірчиста H_2SO_3, азотиста HNO_2, ціановоднева HCN, хлорнуватиста $HClO$, фосфорна H_3PO_4, борна H_3BO_3.

Силу електроліту зручно характеризувати за допомогою константи дисоціації. Це загальніша кількісна характеристика сили електролітів, ніж ступінь дисоціації, оскільки вона не залежить від концентрації.

Дисоціацію слабкого електроліту AB

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-,$$

як будь-який рівноважний процес, можна охарактеризувати константою рівноваги, що називається константою дисоціації:

$$K_д = \frac{c(A^+)\,c(B^-)}{c(AB)}, \qquad (5.11)$$

де $c(A^+)$, $c(B^-)$, $c(AB)$ — рівноважні молярні концентрації іонів A^+, B^- і недисоційованих частинок AB.

Якщо електроліт дисоціює ступінчасто, то константу дисоціації слід записати для кожного ступеня дисоціації.

Виходячи із значень константи дисоціації, можна оцінювати і порівнювати силу електролітів: чим менше $K_д$, тим електроліт слабкіший, і навпаки, чим більша константа дисоціації, тим сильніший електроліт.

Для слабких електролітів константи дисоціації при даній температурі є сталими величинами (такими, що не залежать від концентрації електроліту). Як приклад розглянемо константи дисоціації фтороводневої і фосфорної кислот при температурі 25 °С:

$$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-;\ K_д = \frac{c(H^+)c(F^-)}{c(HF)} = 6{,}61 \cdot 10^{-4};$$

I ступінь

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-,\ K_{д,I} = \frac{c(H^+)c(H_2PO_4^-)}{c(H_3PO_4)} = 7{,}52 \cdot 10^{-3};$$

II ступінь

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-},$$

$$K_{д,II} = \frac{c(H^+)c(HPO_4^{2-})}{c(H_2PO_4^-)} = 6{,}31 \cdot 10^{-8};$$

III ступінь

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-},$$

$$K_{д,III} = \frac{c(H^+)c(PO_4^{3-})}{c(HPO_4^{2-})} = 1{,}26 \cdot 10^{-12}.$$

З наведених значень $K_д$ можна зробити такі висновки: фосфорна кислота є сильнішим електролітом за першим ступенем дисоціації, ніж за другим і третім; фтороводнева кислота слабкіша, ніж фосфорна, за першим ступенем дисоціації, але сильніша, ніж фосфорна, за другим і третім ступенями дисоціації.

Для слабких електролітів між константою і ступенем дисоціації існує зв'язок, який стосовно розбавлених розчинів виражається співвідношенням

$$K_д = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c, \qquad (5.12)$$

де c — молярна концентрація електроліту.

Рівняння (5.12) можна спростити. Якщо $\alpha < 1$ (це можливо для дуже слабкого електроліту в не дуже сильно розбавлених розчинах), то значенням ступеня дисоціації у знаменнику можна знехтувати (порівняно з 1), тоді дістанемо:

$$K_д \approx \alpha^2 c, \text{ або } \alpha \approx \sqrt{K_д / c}. \quad (5.13)$$

Сильні електроліти практично повністю дисоціюють у розчинах на іони. До них належать неорганічні кислоти (хлороводнева кислота HCl, бромоводнева HBr, йодоводнева HI, хлорна $HClO_4$, азотна HNO_3, марганцева $HMnO_4$, сірчана H_2SO_4, селенова H_2SeO_4 тощо), більшість солей, гідроксиди лужних та лужно-земельних металів (луги).

Незважаючи на практично повну дисоціацію сильних електролітів, значення їхніх ступенів дисоціації, визначені експериментально, звичайно менші за 100 %. Це пов'язано з процесом асоціації іонів. Іони з протилежними зарядами сполучаються один з одним, утворюючи іонні пари (і складніші системи), наприклад:

дисоціація $KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$;

асоціація $K^+ + Cl^- \rightleftharpoons \underbrace{K^+Cl^-}_{\text{Іонна пара}}$.

Звичайно іони, що утворюють пару, розділені шаром частинок розчинника, але іноді вони контактують безпосередньо, маючи спільну гідратну оболонку (рис. 5.4). Однак в усіх випадках іонні пари не можна вважати недисоційованими молекулами, оскільки вони відрізняються від молекул за властивостями.

Електростатична взаємодія іонів з утворенням іонних пар зменшує реальну концентрацію іонів у розчині, отже, ступінь дисоціації електроліту менший за 100 %. Ступінь дисоціації сильного електроліту, що визначається експериментально, називається уявним ступенем дисоціації. Чим менша концентрація електроліту в розчині, тим меншою мірою відбувається асоціація іонів, отже, більшою мірою уявний ступінь дисоціації наближається до 100 %. Таку залежність можна проілюструвати на прикладі дисоціації сірчаної кислоти:

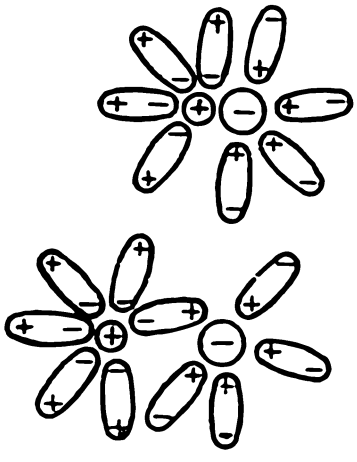


Рис. 5.4. Асоціати іонів (іонні пари)

$c(H_2SO_4)$, моль/л	5	0,5	0,05	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Уявний ступінь дисоціації, %	18	51	58	79	93

Електростатична взаємодія іонів у розчинах сильних електролітів призводить до того, що в багатьох співвідношеннях, які характеризують властивості розчинів цих електролітів, замість концентрації слід використовувати активність. Активність — це реальна концентрація, виправлена з урахуванням взаємодії іонів:

$$a = cf_a, \tag{5.14}$$

де f_a — коефіцієнт активності речовини B, що визначається експериментально (значення f_a завжди менше або дорівнює 1; $f_a \approx 1$ у розбавлених розчинах і для слабких електролітів).

Як уже зазначалось, поділ електролітів на слабкі і сильні умовний, особливо коли він проводиться за значенням ступеня дисоціації. Наприклад, якщо розбавити слабку азотисту кислоту HNO_2 до концентрації 10^{-6} моль/л, то ступінь дисоціації її наблизиться до 100 %, що характерно для сильних електролітів. Крім того, один і той самий електроліт відрізняється за силою залежно від ступеня дисоціації. Так, гідроксид кальцію $Ca(OH)_2$ є сильним електролітом за першим ступенем дисоціації і слабким — за другим.

Задачі

1. Напишіть вирази констант дисоціації електролітів H_2S і $Pb(OH)_2$ (для кожного ступеня дисоціації).

2. Ступінь дисоціації слабкої одноосновної кислоти HCN у розчині невідомої концентрації дорівнює 0,02 %. Визначте молярну концентрацію HCN, якщо її константа дисоціації дорівнює $8 \cdot 10^{-10}$. *Відповідь:* 0,02 моль/л.

§ 5.7. ДИСОЦІАЦІЯ ВОДИ. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК

Вода є слабким електролітом, що дисоціює на іони:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \text{ або, точніше, } 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-.$$

Концентрація гідратованих іонів водню і гідроксид-іонів, що утворюються, невелика. При 22 °С вона становить 10^{-7} моль/л, в той час як концентрація самої води дорівнює 55,56 моль/л. Запишемо вираз константи дисоціації води:

$$K_д = \frac{c(H^+)c(OH^-)}{c(H_2O)}.$$

Враховуючи, що концентрація води мало змінюється при дисоціації і при розчиненні у воді невеликих кількостей електролітів, $c(H_2O)$ можна вважати сталою величиною і включити в константу:

$$K_в = c(H_2O)K_д = c(H^+)c(OH^-).$$

Цей добуток називається іонним добутком води. При 22 °С ця константа дорівнює $1 \cdot 10^{-14}$:

$$K_в = c(H^+)c(OH^-) = 1 \cdot 10^{-14}. \quad (5.15)$$

Іонний добуток води — стала величина як для чистої води, так і для водних розчинів різних електролітів, вона часто використовується в аналітичних розрахунках.

Приклад. Обчисліть концентрацію гідроксид-іонів в 0,01 *М* розчині бромоводневої кислоти, прийнявши ступінь її дисоціації за 100 %.

Розв'язок. Рівняння дисоціації кислоти:

$$HBr \rightleftharpoons H^+ + Br^-,$$

тобто $N(H^+) = 1$. За формулою (5.10) знаходимо:

$$C(H^+) = C(HCl)\alpha N(H^+);$$

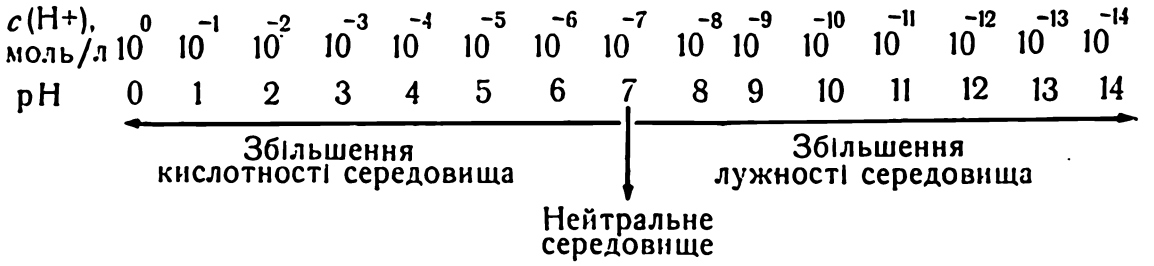
$$c(H^+) = 0{,}01 \cdot 1 \cdot 1 \text{ моль/л} = 0{,}01 \text{ моль/л}.$$

За формулою (5.15) обчислюємо концентрацію гідроксид-іонів: $c(OH^-) = K_b/c(H^+)$; $c(OH^-) = 10^{-14}/0{,}01$ моль/л $= 10^{-12}$ моль/л.

Водневий показник. За кислотно-основними властивостями розчини звичайно поділяють на кислі, нейтральні і лужні. Це лише якісна характеристика кислотності (основності) середовища. Для кількісної характеристики можна використовувати молярну концентрацію іонів водню. Зручно кислотність (основність) водних розчинів виражати через десятковий логарифм молярної концентрації іонів H^+, взятий з протилежним знаком. Ця величина називається водневим показником, її позначають символом pH:

$$pH = -\lg c(H^+). \quad (5.16)$$

Якщо розчин нейтральний, тобто $c(H^+) = c(OH^-)$, то pH = 7. У кислому розчині $c(H^+) > c(OH^-)$, отже, pH < 7. У лужному розчині $c(H^+) < c(OH^-)$ і pH > 7. Зв'язок між концентрацією іонів водню і водневим показником можна проілюструвати схемою, вміщеною нижче:



За аналогією з pH введено **гідроксильний показник** — десятковий логарифм молярної концентрації гідроксид-іонів, взятий з протилежним знаком:

$$pOH = -\lg c(OH^-). \qquad (5.17)$$

Між водневим і гідроксильним показниками існує зв'язок:

$$pH + pOH = 14. \qquad (5.18)$$

Розглянемо кілька прикладів обчислення водневого показника розчину.

Приклад 1. Визначте водневий показник 1 *М* розчину азотистої кислоти, якщо ступінь дисоціації кислоти у даному розчині дорівнює 2 %.

Розв'язок. Визначаємо концентрацію іонів водню у розчині азотистої кислоти за формулою (5.10);

$$c(H^+) = c(HNO_2)\alpha N(H^+);$$

$$c(H^+) = 1 \cdot 0{,}02 \cdot 1 \text{ моль/л} = 0{,}02 \text{ моль/л};$$

$$pH = -\lg c(H^+);\ pH = -\lg 0{,}02 = 1{,}7.$$

Приклад 2. Водневий показник розчину кислоти дорівнює 3. Визначте концентрацію іонів водню в даному розчині.

Розв'язок. З рівняння (5.16) виходить:

$$c(H^+) = 10^{-pH};\ c(H^+) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Приклад 3. Вважаючи дисоціацію гідроксиду калію у воді повною, обчисліть pH 0,001 *М* розчину KOH.

Розв'язок 1. Визначаємо молярну концентрацію гідроксид-іонів у розчині, виходячи з формули (5.10):

$$c(OH^-) = c(KOH)\alpha N(OH^-);$$

$$c(OH^-) = 0{,}001 \cdot 1 \cdot 1 \text{ моль/л} = 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Використовуючи значення іонного добутку води, знаходимо концентрацію іонів водню:

$$c(H^+) = K_в/c(OH^-);\ c(H^+) = 10^{-14}/10^{-3} \text{ моль/л} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}.$$

Визначаємо водневий показник:

$$pH = -\lg c(H^+);\ pH = -\lg(1 \cdot 10^{-11}) = 11.$$

Розв'язок 2. Так само, як і в розв'язку 1, знаходимо концентрацію гідроксид-іонів: $c(OH^-) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Визначаємо гідроксильний показник:

$$pOH = -\lg c(OH^-);\ pOH = -\lg(1 \cdot 10^{-3}) = 3.$$

Використовуючи формулу (5.18), знаходимо водневий показник:

$$pH = 14 - pOH;\ pH = 14 - 3 = 11.$$

Значення pH розчинів можна експериментально визначити за допомогою кислотно-основних індикаторів — речовин, які змінюють забарвлення залежно від концентрації водневих іонів. Так, фенолфталеїн з безбарвного (кисла форма індикатора) перетворюється на червоний (лужна форма) при переході з кислого середовища в лужне в інтервалі pH = 8,2...10,0. Інтервали зміни забарвлення деяких індикаторів наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1. **Характеристики кислотно-основних індикаторів**

Індикатор	Забарвлення		Інтервал pH зміни забарвлення
	у кислій формі	у лужній формі	
Тропеолін 00	Червоне	Жовте	1,3— 3,2
Метиловий оранжевий	Червоне	Оранжево-жовте	3,0— 4,4
Лакмус	Червоне	Синє	5,0 — 8,0
Бромфеноловий червоний	Жовте	Червоне	5,2 — 7,0
Бромтимоловий синій	Жовте	Синє	6,0 — 7,6
Фенолфталеїн	Безбарвне	Червоне	8,2 —10,0
Тимолфталеїн	Безбарвне	Синє	9,4 —10,5
Індигокармін	Синє	Жовте	11,6— 14,0

Підбираючи індикатори з різними інтервалами переходу забарвлення, можна встановити pH. Найточніше pH розчину можна визначити за допомогою спеціальних приладів — pH-метрів.

Визначення кислотності середовища — практично важливе аналітичне завдання. Багато розчинів, що використовуються у промисловості і сільському господарстві, природні об'єкти повинні мати чітко визначені значення pH. Наведемо кілька прикладів.

На одному з етапів виробництва вольфраму добувають сіль — вольфрамат амонію. Ця сіль випадає в осад при pH = 7,3...7,4.

Водневий показник шлункового соку дорівнює 1,7. Збільшення або зменшення цього значення призводить до порушення травних функцій людського організму.

У сільському господарстві проводиться контроль кислотності грунту. Наприклад, для садівництва найкращим є грунт з pH = 5...6. При відхиленні pH від цих значень у грунт вносять підкислюючі або підлужнюючі добавки.

Задачі

1. Визначте водневий показник 0,01 *М* розчину борної кислоти H_3BO_3, враховуючи, що кислота дисоціює тільки за першим ступенем і ступінь дисоціації її дорівнює 0,24 %. *Відповідь:* 5,62.

2. Розрахуйте молярну концентрацію гідроксид-іонів у розчині з pH=9,7. *Відповідь:* $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

3. Визначте pH розчину, 200 мл якого містять 0,12 г гідроксиду натрію. Ступінь дисоціації гідроксиду в розчині приймiть за 100 %. *Відповідь:* 12,2.

§ 5.8. РЕАКЦІЇ В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Реакції обміну. Реакції обміну в розчинах електролітів відбуваються до кінця (тобто є практично необоротними) в тих випадках, коли утворюються слабкі електроліти, малорозчинні та газоподібні продукти. Наприклад, при взаємодії в розчині сульфату міді (II) і гідроксиду калію випадає осад гідроксиду міді (II):

$$CuSO_4 + 2KOH = Cu(OH)_2\downarrow + K_2SO_4.$$

Написане рівняння звичайно називають рівнянням у молекулярній формі. Його можна зобразити в і о н н і й ф о р м і (іноді таку форму запису називають іонно-молекулярною). Якщо формули розчинних сильних електролітів записати у вигляді тих іонів, на які вони дисоціюють у розчині, а формули слабких електролітів — у вигляді молекул, то рівняння реакції можна подати у вигляді:

$$Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 2K^+ + 2OH^- = Cu(OH)_2\downarrow + 2K^+ + SO_4^{2-}.$$

Виключаючи з даного рівняння однакові іони в лівій і правій частинах, дістанемо запис рівняння у скороченій іонній (іонно-молекулярній) формі:

$$Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2\downarrow.$$

Таке рівняння показує, що реакція між сульфатом міді (II) і гідроксидом калію зводиться до взаємодії між іонами міді (II) і гідроксид-іонами з утворенням гідроксиду міді (II). З точки зору теорії електролітичної дисоціації іони SO_4^{2-} і K^+ не беруть участі в реакції.

За таким самим принципом складемо рівняння інших реакцій обміну у водневих розчинах електролітів. Наприклад, реакцію між карбонатом калію й азотною кислотою, що завершується утворенням газоподібного продукту, можна записати у вигляді рівнянь:

а) в молекулярній формі

$$K_2CO_3 + 2HNO_3 = 2KNO_3 + CO_2\uparrow + H_2O;$$

б) в іонній формі

$$2K^+ + CO_3^{2-} + 2H^+ + 2NO_3^- = 2K^+ + 2NO_3^- + CO_2\uparrow + H_2O;$$

в) у скороченій іонній формі

$$CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2\uparrow + H_2O.$$

У відповідних формах рівняння реакції нейтралізації, що приводить до утворення слабкого електроліту — води, мають такий вигляд:

а) $2KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O$;

б) $2K^+ + 2OH^- + 2H^+ + SO_4^{2-} = 2K^+ + SO_4^{2-} + 2H_2O$;

в) $2OH^- + 2H^+ = 2H_2O$, або $OH^- + H^+ = H_2O$.

Отже, реакція нейтралізації зводиться до взаємодії гідроксид-іонів з іонами водню з утворенням молекул води.

Розглянемо ще один приклад — взаємодію в розчині хлориду калію і сульфату натрію:

$$2KCl + Na_2SO_4 = K_2SO_4 + 2NaCl.$$

Запишемо рівняння реакції в іонній формі:

$$2K^+ + 2Cl^- + 2Na^+ + SO_4^{2-} = 2K^+ + SO_4^{2-} + 2Na^+ + 2Cl^-.$$

У лівій і правій частинах рівняння записані одні й ті самі іони. Згідно з теорією електролітичної дисоціації такі реакції не відбуваються. Справді, при зливанні розчинів KCl і Na_2SO_4 видимі зміни не відбуваються. Однак, якщо випарити розчин досуха, то в залишку виявляться всі чотири солі: KCl, Na_2SO_4, K_2SO_4 та NaCl. Таку реакцію обміну слід віднести до оборотних.

Гідроліз солей. Вода, як уже зазначалось,— слабкий електроліт. Концентрації іонів водню і гідроксид-іонів у чистій воді однакові, що відповідає $pH = 7$. Якщо у воді розчинити сіль, то рівновага дисоціації води порушиться за рахунок зміни $c(H^+)$ і $c(OH^-)$, отже, значення pH відхиляється від 7. Так, у розчині карбонату натрію реакція середовища лужна ($pH > 7$), у розчині хлориду міді (II) — кисла ($pH < 7$), що легко визначити за допомогою індикаторів. Зменшення або збільшення концентрації іонів водню і гідроксид-іонів у розчині відбувається за рахунок їх сполучення в слабкий електроліт.

Обмінна реакція іонів солі з молекулами води, в результаті якої утворюється слабкий електроліт, називається гідролізом солі. На відміну від гідратації, яка також є процесом взаємодії іонів або молекул з водою (див. § 5.1), при гідролізі відбувається руйнування молекул H_2O.

Характер перебігу процесів гідролізу солей залежить від їхньої природи.

1. Сіль, утворена сильною основою і слабкою кислотою. Як приклад розглянемо нітрит натрію $NaNO_2$, утворений сильною основою NaOH і слабкою кислотою HNO_2. У розчині сіль дисоціює:

$$NaNO_2 \rightleftharpoons Na^+ + NO_2^-.$$

Очевидно, що позитивно заряджені натрій-іони можуть відривати від молекул води тільки негативно заряджені гідроксид-іони, однак слабкий електроліт при цьому не утворюється (NaOH — сильний електроліт). Негативно заряджені нітрат-іони можуть відривати від молекул води позитивно заряджені іони водню, утворюючи слабкий електроліт — азотисту кислоту:

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + OH^-.$$

Записана схема гідролізу — рівняння реакції у скороченій іонній формі. Воно показує, що в даному випадку реакція зводиться до взаємодії аніона слабкої кислоти з молекулою води. Перейдемо до рівняння реакції в іонній формі, додаючи до правої і лівої частин однакове число іонів натрію:

$$Na^+ + NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + OH^- + Na^+.$$

Рівняння в молекулярній формі матиме вигляд:

$$NaNO_2 + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + NaOH.$$

Далі при розгляді реакцій гідролізу збережено цей порядок запису рівнянь: а) скорочене іонне рівняння; б) іонне рівняння; в) молекулярне рівняння.

Якщо сіль утворена сильною основою і багатоосновною слабкою кислотою, то гідроліз відбувається ступінчасто. Наприклад, гідроліз сульфіду натрію Na_2S (NaOH — сильна основа, H_2S — слабка двохосновна кислота) відбувається в два ступені:

I ступінь
а) $S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$;
б) $2Na^+ + S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2Na^+ + HS^- + OH^-$;
в) $Na_2S + H_2O \rightleftharpoons NaHS + NaOH$;

II ступінь
а) $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$;
б) $Na^+ + HS^- + H_2O \rightleftharpoons Na^+ + H_2S + OH^-$;
в) $NaHS + H_2O \rightleftharpoons H_2S + NaOH$.

Гідроліз завжди відбувається найбільшою мірою за першим ступенем.

При гідролізі солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою, у розчині створюється надлишок гідроксид-іонів, і реакція розчину буде лужною (pH > 7).

2. Сіль, утворена слабкою основою і сильною кислотою. Розглянемо гідроліз хлориду міді (II) $CuCl_2$ [$Cu(OH)_2$ — слабка основа, HCl — сильна кислота]. Рівняння дисоціації цієї солі:

$$CuCl_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Cl^-.$$

Іони Cu^{2+} можуть відщеплювати від молекули води іони OH^-, утворюючи слабкий електроліт $CuOH^+$, іони Cl^- з іонами H^+ слабкий електроліт не утворюють. Отже, гідролізу піддається катіон слабкої основи:

I ступінь а) $Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+$;

б) $Cu^{2+} + 2Cl^- + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+ + 2Cl^-$;

в) $CuCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)Cl + HCl$;

II ступінь а) $CuOH^+ + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + H^+$;

б) $CuOH^+ + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + H^+ + Cl^-$;

в) $Cu(OH)Cl + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + HCl$.

Внаслідок гідролізу такої солі у розчині утворюється надлишок іонів водню, тобто pH < 7.

Як правило, гідроліз — оборотний процес: перебігу реакції до кінця перешкоджає зворотна реакція нейтралізації кислоти, що утворюється (або основи), гідроксид-іонами (іонами водню).

3. Сіль, утворена слабкою основою і слабкою кислотою. У цьому випадку з молекулою води взаємодіють як катіон слабкої основи, так і аніон слабкої кислоти, наприклад:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow.$$

Гідроліз солей, утворених двома слабкими електролітами, часто відбувається до кінця (виділяється осад або газ), тобто є необоротним процесом.

4. Солі, утворені сильними основами і сильними кислотами, гідролізу не піддаються, оскільки їхні іони не утворюють слабких електролітів з водою. Приклади таких солей: NaCl, KNO_3, $BaCl_2$, Na_2SO_4. Реакція середовища у розчинах таких солей практично нейтральна (pH = 7).

Окислювально-відновні реакції у розчинах. Багато окислювально-відновних реакцій відбувається у водних розчинах електролітів, наприклад:

$$10KI + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5I_2 + 6K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Складемо це рівняння в іонній формі, дотримуючись загального правила — у вигляді іонів записуємо формули тільки розчинних сильних електролітів:

$$10K^+ + 10I^- + 2K^+ + 2MnO_4^- + 16H^+ + 8SO_4^{2-} =$$
$$= 2Mn^{2+} + 2SO_4^{2-} + 5I_2 + 12K^+ + 6SO_4^{2-} + 8H_2O.$$

Скорочуючи однакове число іонів у лівій і правій частинах рівняння, дістаємо рівняння у скороченій іонній формі:

$$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O.$$

Це рівняння показує, що в реакції беруть участь іони I^- (відновник) і MnO_4^- (окислювач). З нього видно також роль середовища: реакція відбувається у кислому розчині (беруть участь іони H^+).

Кислотність (основність) середовища впливає на механізм і продукти окислювально-відновних реакцій у розчинах. Наприклад, якщо йодид калію KI і перманганат калію $KMnO_4$ взаємодіють у водному середовищі без добавляння кислоти, реакція відбувається так:

$$6I^- + 2MnO_4^- + 4H_2O = 3I_2 + 2MnO_2 + 8OH^-.$$

Щоб підібрати коефіцієнти в рівняннях окислювально-відновних реакцій, що відбуваються у водних розчинах, крім методу електронного балансу, розглянутого в § 4.3, можна використати метод електронно-іонного балансу, або метод напівреакцій, який розглянемо на двох прикладах.

Приклад 1. Методом електронно-іонного балансу потрібно підібрати коефіцієнти у схемі такої реакції:

$$Na_2SO_3 + K_2Cr_2O_7 + HNO_3 \rightarrow Cr(NO_3)_3 + Na_2SO_4 + KNO_3 + H_2O.$$

Виявляємо ті іони (або молекули), які внаслідок реакції зазнали змін:

$$SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-};\ Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$$

На основі цих схем складаємо рівняння напівреакцій: окислення SO_3^{2-} і відновлення $Cr_2O_7^{2-}$.

Для перетворення сульфіт-іонів SO_3^{2-} у сульфат-іони SO_4^{2-} необхідно до 1 моль SO_3^{2-} приєднати 1 моль атомарного кисню, який частинки можуть відщепити від молекул води. Внаслідок цього утворюється також 2 моль іонів водню:

$$SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+.$$

Схема зрівняна за числом атомів, потрібно зрівняти також заряди. Для здійснення процесу окислення частинки, зазначені у лівій частині схеми, повинні віддати 2 моль електронів:

$$SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+.$$

Дістаємо рівняння першої напівреакції (окислення відновника — іонів SO_3^{2-}).

При відновленні хромат-аніонів (друга напівреакція) з 1 моль іонів $Cr_2O_7^{2-}$ повинно утворитись 2 моль іонів Cr^{3+}. Крім цього, 7 моль атомарного кисню утворюють з 14 моль іонів водню (в кислому середовищі) 7 моль води, тобто

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Зрівнюючи заряди, дістаємо рівняння другої напівреакції (відновлення окислювача — іонів $Cr_2O_7^{2-}$):

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Для складання сумарної реакції у скороченій іонній формі слід додати рівняння двох напівреакцій. Попередньо необхідно зрівняти числа електронів у рівняннях напівреакцій, для чого кожне з них множиться на відповідний коефіцієнт:

$$\begin{array}{l|l} SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+ & 3 \\ Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O & 1 \end{array}$$

$$3SO_3^{2-} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 3H_2O = 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 6H^+ + 7H_2O,$$

або, скоротивши в обох частинах рівняння $6H^+$ і $3H_2O$, дістанемо:

$$3SO_3^{2-} + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ = 3Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O.$$

Для запису рівняння у молекулярній формі до лівої і правої частин рівняння додаємо однакове число іонів, які із записаними іонами утворять формули речовин, що беруть участь у реакції:

$$3SO_3^{2-} + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ = 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O;$$
$$6Na^+ + 2K^+ + 8NO_3^- = 6NO_3^- + 6Na^+ + 2K^+ + 2NO_3^-;$$

$$3Na_2SO_3 + K_2Cr_2O_7 + 8HNO_3 = 2Cr(NO_3)_3 + 3Na_2SO_4 + 2KNO_3 + 4H_2O.$$

Приклад 2. Методом електронно-іонного балансу слід підібрати коефіцієнти у схемі такої реакції:

$$NaBr + KMnO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + Br_2 + KOH + NaOH.$$

У процесі перебігу цієї реакції змін зазнають бромід-іони і перманганат-іони:

$$Br^- \rightarrow Br_2; \quad MnO_4^- \rightarrow MnO_2.$$

Складаємо рівняння напівреакцій: окислення бромід-іонів і відновлення перманганат-іонів.

Виходячи з того, що 1 моль Br_2 утворюється з 2 моль Br^--іонів, записуємо, враховуючи рівність зарядів, рівняння першої напівреакції (окислення відновника — бромід-іонів):

$$2Br^- - 2e^- = Br_2.$$

При відновленні 1 моль іонів MnO_4^- до 1 моль оксиду MnO_2 2 моль атомарного кисню сполучаються з 2 моль води (у нейтральному середовищі), утворюючи 4 моль іонів OH^-. Враховуючи рівність зарядів, записуємо рівняння другої напівреакції (відновлення окислювача — перманганат-іонів):

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-.$$

Складаємо рівняння у скороченій іонній формі

$$\begin{array}{rl} 2Br^- - 2e^- = Br_2 & \mid 3 \\ MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^- & \mid 2 \end{array}$$

$$6Br^- + 2MnO_4^- + 4H_2O = 2MnO_2 + 3Br_2 + 8OH^-$$

і в молекулярній формі:

$$6Br^- + 2MnO_4^- + 4H_2O = 2MnO_2 + 3Br_2 + 8OH^-;$$
$$2K^+ + 6Na^+ = 2K^+ + 6Na^+;$$

$$6NaBr + 2KMnO_4 + 4H_2O = 2MnO_2 + 3Br_2 + 2KOH + 6NaOH.$$

Метод електронно-іонного балансу має переваги порівняно з методом електронного балансу (§ 4.3), оскільки на всіх етапах підбору коефіцієнтів записуються формули частинок, що реально існують у розчині. Обмеженням методу електронно-іонного балансу є те, що його можна застосувати тільки для реакцій у розчинах.

Реакції обміну за участю іонітів. Розчинені електроліти можуть вступати в реакції обміну з деякими твердими речовинами, які звуться іонітами. Іоніти — речовини, що містять рухомі іони (катіони або аніони), які можуть обмінюватись на катіони або аніони електроліту.

Іонітами є природні (деревина, торф) і синтетичні (оксид алюмінію, смоли) речовини. Найбільше практичне значення мають іонообмінні смоли. Залежно від того, якими іонами (катіонами чи аніонами) може обмінюватись іоніт, розрізняють катіоніти та аніоніти.

Розглянемо механізм роботи катіоніта, який може обмінювати іони водню на катіони натрію. Формулу катіоніта подамо у вигляді RH, де R — складна (звичайно органічна) частинка. Реакція обміну відбувається за схемою:

$$RH + NaCl \rightleftharpoons RNa + HCl.$$

Якщо крізь колонку, заповнену зернами катіоніта RH, пропустити розчин NaCl, то з неї виходитиме розчин HCl. На рис. 5.5 зображено найпростішу іонообмінну колонку. Після пропускання певної кількості розчинів катіон піддають регенерації (тобто відновлюють його до вихідного стану).

Рис. 5.5. Іонообмінна колонка

Іоніти широко застосовуються у народному господарстві. Вони використовуються для добування і розділення сполук рідкісних металів, очистки промислових і стічних вод, зменшення твердості води, у фармацевтичній промисловості та багатьох інших галузях.

Задачі

1. Допишіть схеми реакцій і складіть рівняння в молекулярній, іонній і скороченій іонній формах:

а) $AgNO_3 + BaCl_2 \rightarrow$

б) $HNO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow$

в) $KHCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

г) $Al_2(SO_4)_3 + Ba(NO_3)_2 \rightarrow$

2. Складіть рівняння реакцій гідролізу солей у скороченій іонній, іонній і молекулярній формах: KClO, Na_2SiO_3, $Zn(NO_3)_2$. Зазначте реакцію середовища.

3. Методом електронно-іонного балансу (напівреакцій) підберіть коефіцієнти у схемах окислювально-відновних реакцій, що відбуваються у розчинах:

а) $H_2S + HNO_3 \rightarrow S + NO + H_2O$;

б) $Mn(NO_3)_2 + NaBiO_3 + HNO_3 \rightarrow$
$\rightarrow HMnO_4 + Bi(NO_3)_3 + NaNO_3 + H_2O$;

в) $Cr_2(SO_4)_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
$\rightarrow K_2Cr_2O_7 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$.

§ 5.9. СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО КИСЛОТИ ТА ОСНОВИ

Вище було розглянуто поняття «кислота» й «основа» з позиції теорії електролітичної дисоціації (див. § 5.6). Однак ця теорія не пояснює багатьох явищ, особливо тих, що відбуваються у неводних розчинах. У водному розчині хлорид амонію поводить себе як сіль, дисоціюючи на іони NH_4^+ і Cl^-, а в рідкому аміаку хлорид амонію виявляє властивості кислоти (розчиняє метали з виділенням водню). Азотна кислота у водному середовищі є сильною кислотою. У середовищі фтороводню вона є слабкою кислотою, для неї стає характернішою реакція приєднання (а не віддавання) іонів водню:

$$HNO_3 + H^+ \overset{\text{Безв. HF}}{\rightleftharpoons} H_2NO_3^+.$$

Ці особливості розчинів електролітів теорія електролітичної дисоціації пояснити не може.

У 1923 р. датський учений І. Бренстед і англійський учений Т. Лоурі запропонували протонну теорію кислот і основ (іноді її називають протолітичною теорією). Згідно з цією теорією кислотами називаються речовини (молекули або іони), які можуть віддавати іони водню (протони). Якщо кислота віддає протон, утворюється основа (такі кислота й основа називаються спряженими):

$$\text{Кислота} \rightleftharpoons \text{Основа} + H^+.$$

Отже, основні властивості речовин визначаються здатністю до приєднання протонів. Кислоти та основи мають загальну назву — п р о т о л і т и. Якщо в розчині є кислота й основа, що не є спряженими, то відбуваються такі процеси:

$$\text{Кислота 1} \rightleftharpoons \text{Основа 2} + H^+;$$
$$\text{Основа 2} + H^+ \rightleftharpoons \text{Кислота 2}.$$

Сумарне рівняння реакцій, що відбуваються, має вигляд:

$$\text{Кислота 1} + \text{Основа 2} \rightleftharpoons \text{Основа 1} + \text{Кислота 2}.$$

Наприклад, реакцію взаємодії аміаку з бромоводнем можна записати так:

$$\underset{\text{Кислота 1}}{HBr} \rightleftharpoons \underset{\text{Основа 1}}{H^+} + Br^-;$$

$$\underset{\text{Основа 2}}{NH_3} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{Кислота 2}}{NH_4^+};$$

$$\underset{\text{Кислота 1}}{HBr} + \underset{\text{Основа 2}}{NH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{Основа 1}}{Br^-} + \underset{\text{Кислота 2}}{NH_4^+}.$$

Протонна теорія розширила коло кислот і основ, ними можуть бути не тільки молекули, а й іони. Теорію електролітичної дисоціації можна розглядати лише як окремий випадок протонної теорії.

Протонна теорія показує відносність понять кислоти та основи. Одна й та сама речовина залежно від розчинника, а також тих частинок, з якими вона взаємодіє, може бути як кислотою, так і основою (тобто виявляти а м ф о т е р н і властивості). Наприклад, амфотерні властивості може виявляти гідросульфід-іон HS^-:

$$\underset{\text{Кислота}}{HS^-} + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + S^{2-};$$

$$\underset{\text{Основа}}{HS^-} + HBr \rightleftharpoons H_2S + Br^-.$$

Отже, протонна теорія — більш універсальна теорія кислот і основ. Однак і вона має недоліки. Так, протонну теорію не можна застосовувати до систем, в яких відбуваються реакції без участі іонів водню.

Щоб усунути цей недолік, було запропоновано інші підходи до визначення кислот і основ. Наприклад, загальніше визначення кислоти й основи дав Г. Льюїс. Згідно з його уявленнями кислотою (її звичайно називають к и с-

лотою Льюїса) є частинка, що приєднує електронну пару, тобто є акцептором. Основою (основою Льюїса) називається частинка, яка віддає електронну пару, тобто є донором. Наприклад, у реакції

$$BF_3 + :F^- \rightleftarrows [BF_4]^-.$$

BF_3 є кислотою, а $:F^-$ — основою.

Задачі

1. Використовуючи уявлення протонної теорії, визначте кислоти та основи у системі:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-.$$

2. Визначте кислоту й основу Льюїса у системі:

$$Cl^- + PCl_5 \rightleftharpoons [PCl_6]^-.$$

§ 5.10. НЕВОДНІ РОЗЧИНИ

Все ширше застосовуються у різних технологічних процесах неводні розчини. Неводні розчини — це рідкі речовини, в яких розчинником є будь-яка рідина, крім води (неводний розчинник). Неводними розчинниками можуть бути як неорганічні речовини [рідкий аміак NH_3, рідкий фтороводень HF, безводна сірчана кислота H_2SO_4, рідкий оксид сірки (IV) SO_2 тощо], так і органічні сполуки (спирти, ефіри, ацетон, бензол, хлороформ тощо).

Розглянемо переваги неводних розчинників порівняно з водою — найдоступнішим і найдешевшим розчинником. В основному неводні розчинники застосовують там, де не можна використовувати воду або де її застосування малоефективне. При цьому в неводному середовищі можна здійснювати процеси, які не реалізуються у водних розчинах. Наприклад, якщо змішати водні розчини хлориду натрію й ацетату свинцю (II) (ацетат — сіль органічної оцтової кислоти CH_3COOH, кислотний залишок — CH_3COO^-), то в осад випаде хлорид свинцю (II):

$$2NaCl + Pb(CH_3COO)_2 = PbCl_2\downarrow + 2NaCH_3COO.$$

У неводному розчині — піридині хлорид свинцю (II) розчиняється добре, а хлорид натрію — важкорозчинний. Тому в піридині може відбуватися реакція

$$PbCl_2 + 2NaCH_3COO = 2NaCl\downarrow + Pb(CH_3COO)_2.$$

Цей приклад показує, що, застосовуючи неводний розчинник, можна змінити напрямок перебігу реакції обміну. Це зумовлено різною розчинністю солей у воді і піридині.

Класифікація неводних розчинників базується на уявленнях про кислоти та основи згідно з протонною теорією. Розчинники поділяють на протонні та апротонні.

Молекули протонних розчинників беруть участь у процесах віддавання і приєднання протонів. Серед протонних розчинників розрізняють кислі, основні та амфотерні.

Для кислих розчинників (фтороводень, сірчана кислота тощо) характерні реакції віддавання протона:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-.$$

Для основних розчинників, наприклад аміаку, характерні реакції приєднання протона:

$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+.$$

Амфотерні розчинники, до яких належать пероксид водню H_2O_2, спирти, беруть участь у реакціях як приєднання, так і віддавання протона.

Молекули апротонних розчинників не беруть участі в кислотно-основних рівновагах. До апротонних розчинників належать хлорид фосфору (III) PCl_3, оксид азоту (IV) N_2O_4, ацетон, бензол та інші речовини.

У неводних розчинах, так само як і у водних, електроліти дисоціюють на іони. При цьому сила електролітів залежить від такої властивості розчинників, як відносна діелектрична проникність ε. Ця величина показує, в скільки разів розчинність зменшує силу електростатичної взаємодії між розчиненими частинками порівняно з їх взаємодією у вакуумі. Діелектрична проникність вакууму прийнята за 1. Так, якщо сила взаємодії частинок (іонів, диполів) у вакуумі дорівнює F, то в розчиннику з діелектричною проникністю ε вона дорівнює F/ε.

Відносна діелектрична проникність води при 25 °С дорівнює 78,5. Для більшості інших розчинників значення ε менші. Наприклад, для рідкого аміаку $\varepsilon = 22$ (—34 °С), для ацетону $\varepsilon = 21{,}0$, для бензолу $\varepsilon = 2{,}3$. Однак існує кілька розчинників із значенням ε більшим, ніж для води. Наприклад, для сірчаної кислоти $\varepsilon = 101$.

Чим менше значення діелектричної проникності розчинника, тим сильніше взаємодіють у ньому іони (більшою мірою відбувається процес асоціації іонів), тим важче дисоціюють молекули, а отже, гірша електропровідність

розчинів. Так, один і той самий електроліт у воді може бути сильним, в ацетоні — слабким, а в бензолі взагалі не дисоціюватиме на іони.

У неводних розчинах може відбуватися с о л ь в о л і з хімічних речовин (подібно до гідролізу у водних розчинах) — обмінна реакція взаємодії розчинника з розчиненою речовиною. Наприклад, сольволізу піддається сульфат калію в безводному фтороводні:

$$K_2SO_4 + 4HF \rightleftharpoons H_2SO_4 + 2KHF_2.$$

Неводні розчини широко застосовуються в народному господарстві. Вони використовуються для добування багатьох неорганічних та органічних речовин, особливо тих, що у водному середовищі піддаються гідролізу. У неводних розчинах добувають багато синтетичних полімерів. Вони використовуються для добування металів, для створення джерел електричного струму та в багатьох інших галузях.

Частина II

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

У цій частині розглядаються властивості хімічних елементів та їхніх сполук. При цьому в основу систематизації матеріалу покладено періодичну систему Д. І. Менделєєва. Спочатку викладається хімія елементів головних підгруп у порядку від восьмої групи до першої, потім — хімія елементів побічних підгруп.

Розділ 6

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНИХ ПІДГРУП VIII ТА VII ГРУП

§ 6.1. БЛАГОРОДНІ ГАЗИ

Головну підгрупу VIII групи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва становлять гелій He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe і радон Rn.

Для цих елементів прийнято групову назву *благородні гази*. Таку назву елементи дістали внаслідок своєї хімічної інертності, зумовленої будовою електронних оболонок атомів.

Електронна будова. Електронна конфігурація атома гелію $1s^2$. Будова зовнішніх електронних оболонок атомів решти елементів цієї підгрупи подається формулою ns^2np^6. Зовнішні електронні шари атомів благородних газів є завершеними (як уже зазначалось, на останніх енергетичних рівнях атомів може перебувати не більше ніж вісім електронів, на першому рівні — не більше ніж два). Двохелектронна конфігурація атома гелію і восьмиелектронні конфігурації атомів інших елементів цієї підгрупи дуже стійкі, тому благородні гази дуже важко вступають у хімічні взаємодії.

Поширення в природі. Всі благородні гази містяться в атмосферному повітрі. Найпоширеніший аргон, його об'ємна частка в атмосфері становить 0,934 %.

Вміст гелію на Землі невеликий, однак він дуже поширений у космосі (посідає друге місце після водню). Вперше цей елемент було виявлено на Сонці методом спектрального аналізу, що зумовило його назву «гелій» (від грецьк. helios — Сонце).

Радон — радіоактивний елемент. Він міститься у природі в незначних кількостях, і його властивості вивчено недостатньо.

Властивості. Благородні гази існують у вигляді одноатомних простих речовин. За нормальних умов це гази без кольору і запаху. Вони мають низькі температури кипіння і плавлення, що підвищуються при переході від гелію до радону. Так, температура кипіння гелію —268,9 °С, неону —246,0 °С, а радону —61,9 °С.

Як уже зазначалось, хімічна активність благородних газів мала. Сполук гелію не добуто. Аргон, криптон і ксенон утворюють з водою при низьких температурах гідрати складу $E \cdot 6H_2O$ (E — Ar, Kr, Xe). Ці сполуки утворюються внаслідок проникнення атомів благородних газів у пустоти, що є в кристалічній структурі льоду. Такі сполуки називаються сполуками вкорінення, або клатратами. Для всіх благородних газів, за винятком гелію, добуто також клатрати з деякими органічними речовинами.

Для криптону відомий фторид KrF_2. Найбільшу кількість хімічних сполук добуто для ксенону: фториди XeF_2, XeF_4, XeF_6, оксиди XeO_3, XeO_4, кислоти H_2XeO_4, H_2XeO_6, деякі солі. Відомий також фторид радону. Сполуки благородних газів мають сильні окислювальні властивості.

Застосування. Благородні гази широко застосовуються в промисловості. Ними наповнюють електролампи різних типів. Гелій та аргон використовуються для створення інертної атмосфери, наприклад при зварюванні алюмінієвих сплавів.

Задачі

1. Складіть електронні формули атомів аргону і криптону.
2. Є суміш 3,2 г гелію і 8,0 г аргону. Обчисліть об'ємні частки газів у суміші. *Відповідь:* 80 % He і 20 % Ar.

§ 6.2. ВОДЕНЬ

Електронна будова. Водень — перший елемент у періодичній системі Д. І. Менделєєва. Заряд його атомного ядра +1, будова електронної оболонки подається фор-

мулою $1s^1$. Багато які особливості властивостей водню пов'язані з тим, що в його атомі між електроном останнього енергетичного рівня і ядром немає інших електронів.

Згідно з будовою електронної оболонки атом водню, віддаючи один електрон, виявляє ступінь окислення +1 (утворюються іони H^+). Це дозволяє говорити про подібність водню до лужних металів. Тому водень можна віднести і до головної підгрупи I групи, до складу якої входять лужні метали.

До завершення зовнішнього електронного шару атома водню не вистачає одного електрона, що характерно також для елементів головної підгрупи VII групи — галогенів. Це зумовлює можливість розміщення водню в VII групі періодичної системи Д. І. Менделєєва.

Звичайно в періодичній системі зазначають обидва можливі місцезнаходження елемента водню: у головних підгрупах I та VII груп.

Поширення у природі. Водень належить до найпоширеніших хімічних елементів. Його масова частка у земній корі становить 0,15 % *. Понад 95 % усіх відомих хімічних речовин містять водень. Основними джерелами водню на Землі є вода, нафта, природні гази. У космічному просторі це найпоширеніший елемент: він становить більше, ніж половину маси Сонця та інших зірок.

Водень має три ізотопи з відносною масою атомів 1, 2 і 3. Це протій ^1_1H, дейтерій ^2_1H, або D, і тритій ^3_1H, або T. Атоми протію мають ядра, що складаються з одного протона. Ядро атома дейтерію містить один протон і один нейтрон, атома тритію — один протон і два нейтрони.

Протій і дейтерій є стабільними ізотопами. Вони обидва входять до складу сполук водню, що трапляються в природі. Тритій — радіоактивний нуклід, розпад якого відбувається відповідно до рівняння

$$^3_1H = {}^3_2He + {}^0_{-1}\beta.$$

Невеликі кількості тритію виявлено в атмосфері та атмосферних опадах.

Властивості водню. У вільному стані водень існує у вигляді двохатомних молекул H_2. Молекулярний водень — це газ без кольору і запаху. Він набагато легший за повітря. Температура плавлення водню дорівнює —259 °С,

---

* Тут і далі відомості щодо поширеності елементів у земній корі (до 16 км від поверхні Землі, за винятком океану та атмосфери) наведено за даними радянського геохіміка академіка О. П. Виноградова.

температура кипіння становить —253 °С. Практично не розчиняється у воді. Водень добре поглинається деякими металами. Наприклад, 1 об'єм паладію поглинає до 900 об'ємів водню H_2.

Хімічний зв'язок у молекулі водню H_2 — неполярний ковалентний, утворений однією спільною електронною парою (див. § 3.1). Цей зв'язок досить міцний, внаслідок чого водень хімічно малоактивний, більшість реакцій за його участю відбувається лише при нагріванні. Розглянемо найважливіші хімічні властивості водню.

1. Взаємодія з простими речовинами — неметалами. При кімнатній температурі водень взаємодіє з фтором:

$$\underset{\text{Фтороводень}}{H_2 + F_2 = HF}.$$

З іншими неметалами водень реагує при підвищеній температурі:

$$3H_2 + O_2 = 2H_2O; \quad \underset{\text{Сірководень}}{H_2 + S = H_2S};$$

$$\underset{\text{Аміак}}{3H_2 + N_2 = 2NH_3}.$$

2. Взаємодія з металами. З металами водень утворює гідриди:

$$Ca + H_2 = CaH_2^{-1}.$$

У гідридах металів головних підгруп I та II груп періодичної системи (лужні та лужно-земельні метали) водень має ступінь окислення такий, що дорівнює —1.

3. Відновні властивості водню. Водень є хорошим відновником багатьох оксидів та інших сполук. Ця його властивість використовується для добування металів у лабораторній практиці та промисловості. Приклади таких реакцій:

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O;$$

$$2BCl_3 + 3H_2 = 2B + 6HCl.$$

4. Утворення катіонів водню. Під час дисоціації кислот і кислих солей утворюються катіони водню H^+, що є ядрами атомів водню. Катіони водню дуже реакційноздатні, у водних розчинах вони існують тільки у вигляді гідратів. Моногідратований катіон водню $H^+ \cdot H_2O$, або H_2O^+, називається катіоном гідроксонію.

Гідратовані катіони водню визначають властивості кислот і кислих солей (див. § 5.5).

Добування. В лабораторних умовах водень добувають дією металів (цинку, заліза, магнію) на хлороводневу

кислоту або розбавлений розчин сірчаної кислоти, наприклад:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow.$$

Водень можна також добути, розчиняючи алюміній у розчинах лугів:

$$2Al + 6NaOH + 6H_2O = 2Na_3[Al(OH)_6] + 3H_2\uparrow.$$

У промисловості водень добувають в основному з метану CH_4, що входить до складу природного газу. Під час нагрівання метану з водяною парою утворюється суміш водню та оксиду вуглецю (IV), яка легко розділяється:

$$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2.$$

Водень з високим ступенем чистоти добувають, пропускаючи електричний струм крізь водні розчини деяких речовин. Цей метод застосовують у промисловості та в лабораторних умовах.

Застосування. Водень широко використовується в хімічній промисловості, переважно для синтезу аміаку, хлороводню та багатьох органічних речовин. У металургії водень застосовують як відновник під час добування заліза, молібдену, вольфраму та інших металів.

Суміш водню та кисню, під час горіння якої виділяється велика кількість теплоти, використовується для зварювання металів. Водень застосовують як паливо. Зростає роль водню у створенні високоефективних джерел струму — паливних елементів.

Широко застосовуються в атомній енергетиці ізотопи водню — дейтерій і тритій, які є ядерним паливом.

Задачі

1. Визначте масу цинку, який потрібно розчинити у хлороводневій кислоті, щоб добутим воднем можна було відновити оксид міді (II) масою 32 г. *Відповідь:* 26 г.

2. Водень спалили при надлишку кисню. Об'єм газової суміші, приведений до нормальних умов, зменшився на 240 мл. Обчисліть вихідний об'єм водню в суміші, виміряний за нормальних умов. *Відповідь:* 160 мл.

§ 6.3. ВОДА

Вода — найпоширеніша хімічна речовина. Вона є оксидом водню H_2O.

Структура води. Молекула води має кутову будову (див. рис. 3.2, *б*). Зв'язки О—Н у молекулі полярні

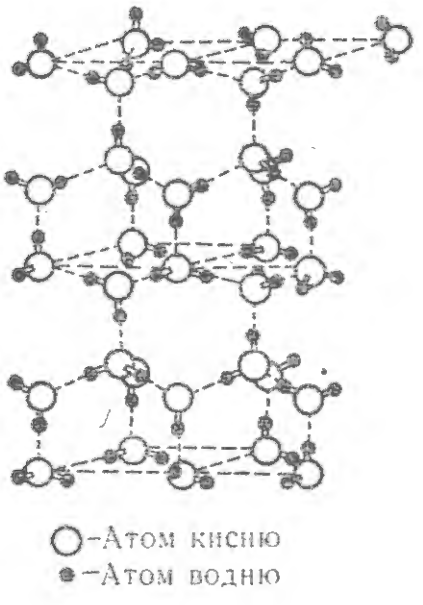
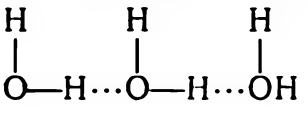


Рис. 6.1. Кристалічна структура льоду

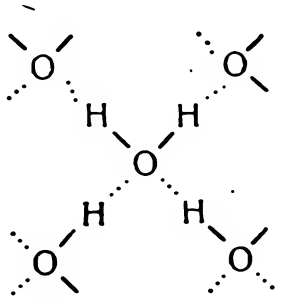
(спільна електронна пара зміщена до атома кисню, який має більшу електронегативність). Під час взаємодії протилежно заряджених частин окремих молекул утворюються досить міцні водневі зв'язки:



Внаслідок утворення водневих зв'язків молекули води об'єднуються в асоціати $(H_2O)_n$.

Водневі зв'язки руйнуються при підвищенні температури, асоціація молекул при цьому зменшується. У водяній парі існують окремі молекули H_2O.

Вода в твердому стані — це кристалічна речовина (рис. 6.1). У кристалі льоду атом кисню кожної молекули води утворює два водневих зв'язки із сусідніми молекулами:



Асоціація молекул води визначає ряд її особливих властивостей (аномалія густини, висока температура кипіння).

Властивості. За звичайних умов вода є прозорою рідиною без кольору і запаху. Густина води залежить від температури. Максимальну густину вода має при температурі 4 °С (1,00 г/см^3).

Вода замерзає при температурі 0 °С, кипить при температурі 100 °С (нормальний тиск). Досить високі температури плавлення і кипіння води зумовлені асоціацією її молекул.

Вода є хорошим розчинником багатьох речовин, наприклад лугів, багатьох кислот і солей.

Оксид нукліда водню — дейтерію D_2O називається важкою водою. Вода в незначних кількостях міститься у природній воді і може бути виділена з неї. Тем-

пература замерзання важкої води становить 3,81 °С, температура кипіння 101,43 °С. Вона має більшу густину порівняно із звичайною водою.

Хімічна активність води досить висока, вона реагує з багатьма простими і складними речовинами.

1. Взаємодія з металами. Вода взаємодіє з багатьма металами з виділенням водню. Реакція з активними металами (лужними, лужно-земельними) відбувається за звичайних умов:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2;$$
$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2.$$

З менш активними металами вода реагує при високій температурі (в пароподібному стані), наприклад:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

2. Взаємодія з оксидами. Вода реагує за звичайних умов з багатьма кислотними та основними оксидами, утворюючи відповідно кислоти та основи (луги), наприклад:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3;$$
$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2.$$

3. Взаємодія з солями, кислотами та основами. Під час взаємодії з солями, кислотами та основами вода утворює гідрати і кристалогідрати, наприклад:

$$CaCl_2 + 6H_2O = CaCl_2 \cdot 6H_2O;$$
$$H_2SO_4 + H_2O = H_2SO_4 \cdot H_2O;$$
$$NaOH + H_2O = NaOH \cdot H_2O.$$

Хімічні властивості важкої води аналогічні властивостям звичайної води, однак реакції за участю D_2O відбуваються з меншою швидкістю, ніж з H_2O.

Очистка. Добування чистої води — дуже важлива проблема. Чиста вода необхідна у багатьох галузях сучасної промисловості, вона використовується для проведення багатьох технологічних процесів. Очищена питна вода застосовується в побуті.

У природній воді завжди містяться механічні домішки і розчинені речовини. Домішки твердих речовин відділяються від води фільтруванням, яке полягає у пропусканні її крізь матеріал, що затримує тверді часточки. Фільтрувальними матеріалами можуть бути папір, пісок, вата, тканини та інші зернисті або пористі матеріали.

Методом очистки води від розчинених речовин є перегонка, або дистиляція. На рис. 6.2 зображено прилад для перегонки води. Під час нагрівання води у такому приладі

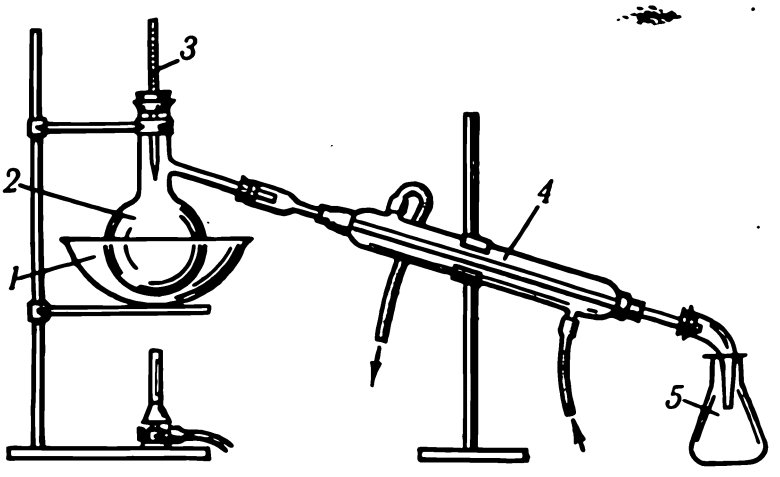


Рис. 6.2. Найпростіший пристрій для перегонки води:
1 — водяна баня; *2* — колба; *3* — термометр; *4* — холодильник; *5* — приймач

спочатку відганяються домішки з температурами кипіння нижчими, ніж у води, потім переганяється вода, а домішки з вищими температурами кипіння залишаються в колбі. Повторюючи перегонку кілька разів і використовуючи на окремих її стадіях хімічні добавки (наприклад, окислювачі для окислення домішок), можна дістати дуже чисту воду. Вода, добута внаслідок перегонки, називається дистильованою.

Для очистки води широко застосовують іонообмінні смоли (див. § 5.8). Цей метод значно простіший, ніж перегонка, його широко застосовують у промисловості. За допомогою іонообмінних смол вода особливо добре очищається від домішок неорганічних речовин (проте вміст органічних домішок іноді навіть збільшується).

Задачі

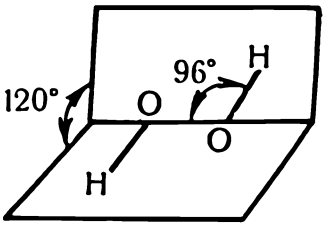
1. Визначте масові частки кисню у звичайній і важкій воді. *Відповідь:* 88,9 % у H_2O і 80 % у D_2O.

2. Під час зневоднення 6,44 г кристалогідрату сульфату натрію добуто безводну сіль Na_2SO_4 масою 2,82 г. Визначте формулу кристалогідрату.

§ 6.4. ПЕРОКСИД ВОДНЮ

Крім води водень утворює з киснем ще одну сполуку — пероксид водню H_2O_2. Будову молекули H_2O_2 зображено на рис. 6.3. Атоми кисню безпосередньо сполучені один з одним. Молекула H_2O_2 сильно полярна, що зумовлює виникнення водневих зв'язків між молекулами.

Рис. 6.3. Будова молекули пероксиду водню



Пероксид водню — це безбарвна рідина. Густина H_2O_2 дорівнює 1,104 г/см^3, температура кипіння 152 °С.

Зв'язок О—О неміцний, тому H_2O_2 — нестійка сполука, легко розкладається:

$$2H_2O_2 = O_2 + 2H_2O.$$

Пероксид водню необмежено розчинний у воді. Водні розчини його стійкі, однак на світлі, при нагріванні або при дії домішок він може розкладатися у розчинах.

Пероксид водню виявляє слабкі кислотні властивості, дисоціює за двома ступенями:

$$H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-; \quad HO_2^- \rightleftharpoons H^+ + O_2^{2-}.$$

З деякими основами H_2O_2 реагує з утворенням пероксидів металів, які можна розглядати як солі пероксиду водню, наприклад:

$$H_2O_2 + Ba(OH)_2 = BaO_2\downarrow + 2H_2O.$$

Як уже зазначалось у § 4.3, пероксид водню може виявляти як окислювальні, так і відновні властивості. Наприклад, під час взаємодії з оксидом срібла він є відновником:

$$\overset{-1}{H_2O_2} + Ag_2O = 2Ag + \overset{0}{O_2} + H_2O.$$

У реакції з нітритом калію H_2O_2 є окислювачем:

$$KNO_2 + \overset{-1}{H_2O_2} = \overset{-2}{KNO_3} + \overset{-2}{H_2O}.$$

Пероксид водню можна добути в лабораторії дією сірчаної кислоти на пероксид барію:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + H_2O_2.$$

Пероксид водню широко застосовується як окислювач, зокрема для вибілювання хутра, тканин, паперу, для дезинфекції. Звичайно його застосовують у вигляді 30 %-го водного розчину (пергідроль) або у вигляді 3 %-го розчину як дезинфікуючий засіб у медицині.

Задачі

Методом електронного балансу підберіть коефіцієнти у схемах окислювально-відновних реакцій за участю пероксиду водню:

а) $H_2S + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + H_2O$;

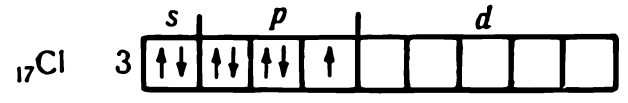
б) $H_2O_2 + HIO_3 \rightarrow I_2 + O_2 + H_2O$;

в) $CrCl_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KCl + H_2O$.

§ 6.5. ГАЛОГЕНИ

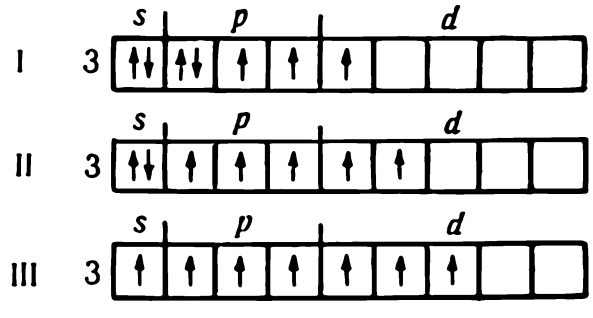
До головної підгрупи VII групи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва входять фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I та астат At. Загальна назва цієї групи елементів — г а л о г е н и.

Електронна будова. Атоми галогенів мають на останньому енергетичному рівні сім електронів: ns^2np^5. Розподіл електронів останнього (третього) енергетичного рівня атома хлору за орбіталями такий:



У такому електронному стані атом хлору має один неспарений електрон, за рахунок якого може утворювати одну спільну електронну пару (ковалентний зв'язок) з іншим атомом. Якщо атом, сполучений з атомом хлору, має меншу електронегативність, ніж хлор (наприклад, атом H), то спільна електронна пара зміщується до атома хлору (тобто він приймає додатковий електрон), ступінь окислення хлору при цьому дорівнює —1. При зміщенні спільної електронної пари від хлору до атома більш електронегативного елемента (наприклад, O) електрон віддаляється від атома хлору, ступінь окислення Cl дорівнює +1.

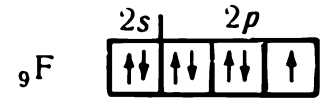
Останній енергетичний рівень атома хлору має вільні орбіталі на 3 *d*-підрівні, що дає змогу електронам переходити у збуджений стан (перемішуватись на вищі вільні орбіталі). Електрони з *s*- і *p*-підрівнів атома Cl переходять на 3 *d*-підрівень, при цьому збільшується число неспарених електронів. В атома хлору можливі три збуджені стани з такими електронними конфігураціями:



У збуджених станах атом хлору може утворювати три, п'ять або сім спільних електронних пар з іншими атомами. Таке число зв'язків характерне для сполук хлору з киснем. Оскільки спільні електронні пари відтягуються

від Cl до атома O (кисень — електронегативніший елемент, ніж хлор), ступінь окислення атома хлору дорівнює відповідно +3, +5, +7. Приклади сполук з різними ступенями окислення хлору: $H\overset{-1}{Cl}$, $H\overset{+1}{Cl}O$, $H\overset{+3}{Cl}O_2$, $H\overset{+5}{Cl}O_3$, $H\overset{+7}{Cl}O_4$.

Збуджені стани можливі й для атомів брому, йоду, астату. Для атома фтору досягнення збудженого стану неможливе: електрони зовнішнього шару атома фтору перебувають на другому енергетичному рівні, на якому немає вільних орбіталей:



Таблиця 6.1. **Елементи головної підгрупи VII групи**

Показник	Елемент				
	F	Cl	Br	I	At
Порядковий номер	9	17	35	53	85
Відносна атомна маса	18,998403	35,453	79,904	126,9045	[210]
Природні ізотопи	^{19}F	^{35}Cl, ^{37}Cl	^{79}Br, ^{81}Br	^{127}I	Сліди в природних радіоактивних речовинах
Електрони останнього енергетичного рівня	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$	$6s^26p^5$
Характерні ступені окислення	−1	−1, +1, +3, +5, +7	−1, +1, +3, +5, +7	−1, +1, +3, +5, +7	−1, +1, +5, +7

У табл. 6.1 наведено загальну характеристику елементів головної підгрупи VII групи.

Поширення у природі. З галогенів у земній корі найпоширеніші хлор і фтор. Масові частки галогенів у земній корі становлять, %: хлору — 0,045, фтору — 0,027, брому — $1{,}6 \cdot 10^{-4}$, йоду — $3 \cdot 10^{-5}$. Астат трапляється в дуже незначних кількостях у продуктах розпаду природних радіоактивних речовин.

Найважливішими фторовмісними мінералами є флюорит CaF_2, кріоліт $Na_3[AlF_6]$ і фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$. Фтор входить до складу кам'яної солі (галіту) NaCl, сильвіну KCl та інших природних сполук. Багато хлору (у вигляді різних хлоридів) міститься у морській воді. Основними природними джерелами брому і йоду є вода

озер і морська вода, броміди та йодиди, що містяться як домішки у хлоридах. Сполуки йоду виявлено також у бурових водах, що супроводжують нафту.

Властивості. У вільному стані галогени утворюють прості речовини, що складаються з двохатомних молекул: фтор F_2, хлор Cl_2, бром Br_2, йод I_2. При кімнатних умовах (нормальний тиск і температура ~ 20 °С) фтор — світло-жовтий газ, хлор — жовто-зелений газ, бром — червоно-бура рідина, йод — темно-фіолетова кристалічна речовина. Вони мають різкий запах. Фізичні властивості галогенів наведено в табл. 6.2.

Таблиця 6.2. **Фізичні властивості галогенів**

Властивість	Фтор F_2	Хлор Cl_2	Бром Br_2	Йод I_2
Густина, г/см^3	0,001693 (0 °С)	0,003214 (0 °С)	3,102 (25 °С)	4,940 (20 °С)
Температура плавлення, °С	—219,6	—101,0	—7,25	113,6
Температура кипіння, °С	—188,1	—34,1	59,2	185,5

Хлор, бром і йод розчиняються у воді, взаємодіючи з нею. Фтор розкладає воду (див. нижче). Розчин хлору у воді називається хлорною водою, брому — бромною водою, йоду — йодною водою. Бром і йод добре розчиняються в органічних розчинниках — спирті, бензолі тощо.

Галогени — отруйні речовини. Вдихання їхньої пари викликає подразнення органів дихання, а у великих кількостях вони можуть викликати ядуху. Газоподібний фтор і рідкий бром викликають сильні опіки шкіри. При роботі з галогенами слід дотримуватись застережних заходів.

Галогени мають високу хімічну активність, яка послаблюється в ряду $F_2 - Cl_2 - Br_2 - I_2$.

1. Взаємодія з металами. Галогени енергійно взаємодіють з багатьма металами, утворюючи галогеніди металів, наприклад:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl;$$
Хлорид натрію

$$2Al + 3I_2 = 2AlI_3.$$
Йодид алюмінію

Багато металів реагує з фтором за звичайних умов, однак у деяких випадках на поверхні металу утворюється плівка важкорозчинного фториду металу, яка перешкоджає подальшому перебігу реакції. Внаслідок цього такі

метали, як мідь і нікель, виявляються стійкими проти дії фтору.

2. Взаємодія з неметалами. Галогени взаємодіють з багатьма неметалами — воднем, фосфором, сіркою тощо, наприклад:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl;$$
Хлороводень

$$2P + 5Br_2 = 2PBr_5.$$
Пентабромід фосфору

Реакція хлору з воднем значно прискорюється при нагріванні суміші реагентів або під дією світла. Ця реакція відбувається в кілька стадій з утворенням радикалів (радикал — атом з неспареним електроном). Під дією світла або при нагріванні молекули розпадаються на радикали хлору:

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{Світло}} 2Cl\bullet$$

Радикали хлору реагують з молекулами водню з утворенням радикала водню, який потім реагує з молекулою хлору з утворенням радикала хлору:

$$Cl\bullet + H_2 = HCl + H\bullet$$
$$H\bullet + Cl_2 = HCl + Cl\bullet$$

Отже, дістаємо ланцюг послідовних реакцій. Подібні реакції називаються ланцюговими.

Найактивніший галоген — фтор взаємодіє навіть з деякими благородними газами (криптоном, ксеноном і радоном), наприклад:

$$Xe + 2F_2 = XeF_4.$$

3. Взаємодія з водою. Фтор енергійно взаємодіє з водою:

$$F_2 + H_2O = 2HF + O.$$

Атоми кисню, що виділяються, утворюють молекулярний кисень O_2 та озон O_3, а також взаємодіють з фтором з утворенням дифториду кисню:

$$O + F_2 = OF_2.$$

Інші галогени взаємодіють з водою менш активно. У хлорній воді виявляються хлороводнева HCl і хлорнуватиста HClO кислоти:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO.$$

Бром реагує з водою аналогічно хлору, але менш активно.

4. Взаємодія з лугами. У водних розчинах галогени можуть взаємодіяти з лугами. Так, під час пропускання хлору крізь розчин гідроксиду калію відбувається реакція:

$$Cl_2 + 2KOH = KCl + KClO + H_2O.$$

Якщо розчин лугу нагріти до 100 °С, то в продуктах реакції з'явиться хлорат калію $KClO_3$:

$$3Cl_2 + 6KOH = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O.$$

5. Окислювальні властивості. Вільні галогени — сильні окислювачі, що видно з прикладів їхніх реакцій з металами і неметалами. Окислювальна здатність галогенів зменшується в ряду $F_2 — Cl_2 — Br_2 — I_2$. Тому галоген може заміщувати інші галогени, розміщені правіше в ряду, з їхніх сполук з металами. Так, фтор заміщує в галогенідах хлор, бром і йод, хлор — бром і йод, а бром — йод, наприклад:

$$2KBr + Cl_2 = Br_2 + 2KCl;$$
$$2KI + Cl_2 = I_2 + 2KCl;$$
$$2KI + Br_2 = I_2 + 2KBr.$$

Фтор може витісняти інші галогени з твердих або розплавлених солей, реакції за участю інших галогенів відбуваються і в розчинах.

Галогени з сильнішою окислювальною здатністю можуть окислювати галогени — менш сильні окислювачі, наприклад, хлор виступає як окислювач, а бром як відновник у такій реакції:

$$\overset{0}{Br_2} + 5\overset{0}{Cl_2} + 12KOH = 2K\overset{+5}{Br}O_3 + 10K\overset{-1}{Cl} + 6H_2O.$$

Добування. Фтор добувають, пропускаючи електричний струм крізь розплавлені фториди, наприклад CaF_2, KHF_2.

Хлор у лабораторних умовах можна добути, діючи концентрованою хлороводневою кислотою на оксид марганцю (IV) MnO_2 або перманганат калію $KMnO_4$:

$$4HCl + MnO_2 = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O;$$
$$16HCl + 2KMnO_4 = 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 2KCl + 8H_2O.$$

У промисловості основну масу хлору виділяють, пропускаючи електричний струм крізь водний розчин хлориду натрію NaCl.

Бром і йод добувають у промисловості, пропускаючи хлор крізь розчини бромідів і йодидів.

Задачі

1. Напишіть у молекулярній і скороченій іонній формах рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

а) $NaI \rightarrow I_2 \rightarrow HI \rightarrow KI$;

б) $HCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow HClO \rightarrow NaClO$.

2. Крізь розчин, що містить 60 г йодиду натрію, пропущено хлор об'ємом за нормальних умов 5,6 л. Визначте масу йоду, що утворився. *Відповідь:* 50,8 г.

3. Підберіть коефіцієнти у схемах реакцій методом електронного балансу:

а) $I_2 + HNO_3 \rightarrow HIO_3 + NO + H_2O$;

б) $HI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + H_2S + H_2O$.

§ 6.6. ГАЛОГЕНОВОДНІ

Галогени утворюють з воднем такі сполуки: фтороводень HF, хлороводень HCl, бромоводень HBr, йодоводень HI.

Добування. Фтороводень добувають за реакцією між фторидом кальцію і концентрованою сірчаною кислотою:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF.$$

Основний метод добування хлороводню у промисловості полягає в синтезі його з простих речовин — водню і хлору:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

У лабораторії його можна добути під дією концентрованої сірчаної кислоти на твердий хлорид натрію:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl.$$

Бромоводень та йодоводень добувають у промисловості з простих речовин при наявності каталізаторів.

Властивості. Фтороводень — це безбарвна рідина з температурою кипіння 19,5 °С. Решта галогеноводнів за звичайних умов — безбарвні гази. Висока температура кипіння HF пояснюється асоціацією молекул за рахунок утворення водневих зв'язків (див. § 3.4):

$$H—F\cdots H—F\cdots H—F.$$

Галогеноводні дуже добре розчиняються у воді. Їхні водні розчини є кислотами: фтороводнева (плавикова) HF, хлороводнева (соляна) HCl, бромоводнева HBr, йодоводнева HI. Сила кислот збільшується від HF до HI: HF —

слабка кислота, решта галогеноводневих кислот належить до сильних.

Фтороводнева кислота є слабкою внаслідок великої міцності зв'язку H—F і асоціації молекул HF з утворенням водневих зв'язків. Фтороводень і відповідна кислота — дуже їдкі речовини. Їх не можна зберігати в скляному посуді, оскільки HF взаємодіє з оксидом кремнію (IV), що входить до складу скла:

$$4HF + SiO_2 = SiF_4 + 2H_2O.$$

Фтороводневу кислоту зберігають у посуді з пластмас або вкритому зсередини парафіном.

Хлороводнева кислота є безбарвною рідиною. Масова частка HCl у концентрованому водному розчині при 20 °C досягає 40 %. Хлороводнева кислота є важливим продуктом хімічної промисловості. У промисловості її добувають, поглинаючи водою хлороводень, синтезований з простих речовин. Ця кислота має всі характерні властивості кислот, взаємодіє з багатьма металами, основними оксидами, основами і солями, наприклад:

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2;$$
$$Na_2O + 2HCl = 2NaCl + H_2O;$$
$$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O;$$
$$Pb(NO_3)_2 + 2HCl = PbCl_2 + 2HNO_3.$$

Усі загальні властивості кислот виявляють також бромоводнева і йодоводнева кислоти.

Солями галогеноводневих кислот є галогеніди металів: ф т о р и д и, х л о р и д и, б р о м і д и та й о д и д и. Фториди, за винятком фторидів лужних металів і NH_4F, важко розчинні у воді. Більшість хлоридів, бромідів і йодидів добре розчиняються у воді.

Газоподібні HCl, HBr, HI, а також відповідні кислоти та їхні солі виявляють властивості відновників, причому відновна здатність зростає від HCl до HI. Приклади реакцій, в яких галогеноводні і галогеніди металів є відновниками:

$$4\overset{-1}{H}I + MnO_2 = \overset{0}{I_2} + MnI_2 + 2H_2O;$$
$$10K\overset{-1}{Br} + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5\overset{0}{Br_2} + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O.$$

HF і фториди відновних властивостей не виявляють.

Якісні реакції на галогенід-іони. Реакції, за допомогою яких можна виявити у розчинах або зразках, що аналізуються, дану речовину, називаються якісними.

Метод виявлення у розчинах хлорид-, бромід- та йодид-іонів базується на реакції їх з нітратом срібла, в результаті якої утворюються важкорозчинні галогеніди срібла:

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl\downarrow;$$
$$Br^- + Ag^+ = AgBr\downarrow;$$
$$I^- + Ag^+ = AgI\downarrow.$$

Галогеніди срібла випадають в осад, що має характерні вигляд і колір: білий сирнистий для AgCl, світло-жовтий для AgBr, жовтий для AgI.

Задачі

1. Обчисліть, який об'єм 32 %-го розчину хлороводневої кислоти (густина 1,16 г/мл) можна добути з 280 л водню і 280 л хлору; об'єми газів приведені до нормальних умов. *Відповідь:* 2,46 л.

2. Весь хлороводень, добутий під дією надлишку концентрованої сірчаної кислоти на хлорид натрію масою 23,4 г, пропустили крізь надлишок розчину нітрату срібла. Яку масу осаду добули при цьому? *Відповідь:* 57,4 г.

§ 6.7. КИСНЕВМІСНІ КИСЛОТИ ХЛОРУ

Галогени утворюють оксиди, кисневмісні кислоти, солі цих кислот. Серед кисневмісних сполук галогенів найбільше значення мають кисневмісні кислоти хлору та деякі їх солі.

Відомі такі кисневмісні кислоти хлору: хлорнувата $H\overset{+1}{Cl}O$, хлориста $H\overset{+3}{Cl}O_2$, хлорнувата $H\overset{+5}{Cl}O_3$, хлорна $H\overset{+7}{Cl}O_4$. Сила кислот зростає в ряду $HClO - HClO_2 - HClO_3 - HClO_4$.

Хлорнуватиста кислота HClO є слабкою кислотою. Вона існує тільки у водних розчинах, легко розкладається, особливо на світлі:

$$HClO = HCl + O.$$

Солі HClO називаються гіпохлоритами, наприклад KClO — гіпохлорит калію.

Хлориста кислота $HClO_2$ — кислота середньої сили. Вона нестійка навіть у водному розчині. Солі $HClO_2$ називаються хлоритами, наприклад $NaClO_2$ — хлорит натрію.

Хлорнувата кислота $HClO_3$ належить до сильних кислот. Вона існує тільки у водних розчинах. Солі хлорнуватої кислоти називаються хлоратами, наприклад $KClO_3$ — хлорат калію (бертолетова сіль).

Хлорна кислота $HClO_4$ є однією з найсильніших неорганічних кислот. Вона може існувати у вільному стані, хоча й малостійка. Безводна хлорна кислота вибухає при нагріванні і при стиканні з органічними речовинами. Водні розчини її стабільні. Солі хлорної кислоти називаються перхлоратами, наприклад $KClO_4$ — перхлорат калію. Один із способів промислового добування хлорної кислоти полягає у дії концентрованої сірчаної кислоти на перхлорати:

$$KClO_4 + H_2SO_4 = HClO_4 + KHSO_4.$$

Кисневмісні кислоти хлору (а також інших галогенів) та їхні солі є окислювачами. Приклади окислювально-відновних реакцій за участю кисневмісних кислот хлору та їхніх солей:

$$\overset{-1}{NaI} + 3\overset{+1}{HClO} = \overset{+5}{NaIO_3} + 3\overset{-1}{HCl};$$

$$6\overset{-1}{NaI} + \overset{+3}{KClO_3} + 3H_2SO_4 = 3\overset{0}{I_2} + \overset{-1}{KCl} + 3Na_2SO_4 + 3H_2O.$$

Окислювальні властивості кислот хлору та їхніх солей послаблюються в ряду $HClO$—$HClO_2$—$HClO_3$—$HClO_4$. Так, хлорна кислота і перхлорати у розчинах — слабкі окислювачі, в той час як хлорнуватиста кислота і гіпохлорити виявляють сильні окислювальні властивості.

Задачі

1. Назвіть речовини *X* і *Y* та складіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

а) $KClO_3 \rightarrow X \rightarrow AgCl$;

б) $HCl \rightarrow Y \rightarrow NaClO$.

Зазначте умови перебігу реакцій.

2. Визначте масу гіпохлориту натрію, який утворюється при пропусканні хлору об'ємом 28 л крізь розчин гідроксиду натрію. Вихід продукту становить 70 %. *Відповідь:* 12,0 г.

§ 6.8. ЗАСТОСУВАННЯ ГАЛОГЕНІВ ТА ЇХНІХ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Галогени та їхні сполуки широко застосовуються у промисловості, сільському господарстві та в побуті.

Фтор F_2 використовують для добування фториду урану (VI) UF_6, який необхідний для розділення ізотопів урану. Він застосовується як фторуючий агент багатьох органічних і неорганічних сполук. Фтор та його сполуки з киснем і галогенами, наприклад OF_2, ClF, добавляють до ракетного палива як окислювач.

Фтороводень HF — вихідна сировина для добування багатьох неорганічних та органічних фторидів. Наприклад, HF використовується для добування кріоліту $Na[AlF_6]$, необхідного у виробництві алюмінію. За допомогою HF здійснюють травлення скла.

Хлор Cl_2 застосовується у хімічній промисловості для добування хлороводню, хлороводневої кислоти та інших хлоровмісних речовин. Хлорну воду використовують для вибілювання тканин і паперу. Хлором знезаражують питну воду.

Хлороводнева кислота HCl використовується у виробництві неорганічних хлоридів, вугільної кислоти, ліків, барвників, багатьох органічних речовин, що містять хлор.

Хлорид натрію NaCl — приправа до їжі (кухонна сіль). Застосовується у виробництві хлору, хлороводневої кислоти, натрію, соди, гідроксиду натрію, мила, барвників. Хлорид калію KCl використовується як калійне добриво.

Броміди калію KBr і натрію NaBr використовуються у медицині і фотографії. Хлорид срібла AgCl і бромід срібла AgBr здатні розкладатися під дією світла, тому їх застосовують як фоточутливі матеріали у фотографії.

У промисловості широко застосовуються галогеновмісні органічні сполуки, про їх використання сказано у розділі, присвяченому органічній хімії (част. III).

Гіпохлорити калію KClO та натрію NaClO використовують для вибілювання тканин і паперу. Вибілювання здійснюють, пропускаючи оксид вуглецю (IV) крізь розчин солі:

$$KClO + CO_2 + H_2O = KHCO_3 + HClO.$$

Хлорнуватиста кислота, що утворюється, розкладається з виділенням атомарного кисню — дуже сильного окислювача. Вибілювальна дія хлору також базується на утворенні хлорнуватистої кислоти у хлорній воді.

Суміш гіпохлориту кальцію $Ca(ClO)_2$ і хлориду кальцію $CaCl_2$ (хлорне вапно) використовується як дезинфікуючий засіб і як вибілювач. Хлорне вапно добувають, пропускаючи хлор крізь розчин гідроксиду кальцію:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Бертолетова сіль $KClO_3$ використовується у виробництві сірників.

Йод I_2 застосовується для очистки деяких металів (титану, хрому тощо), виготовлення засобу дезинфекції ран — йодної настойки (водно-спиртовий розчин йоду).

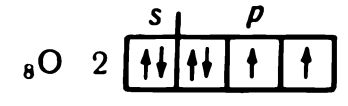
Розділ 7

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ VI ГРУПИ

Головну підгрупу VI групи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва становлять кисень O, сірка S, селен Se, телур Te і полоній Po. Загальна назва елементів цієї підгрупи — халькогени.

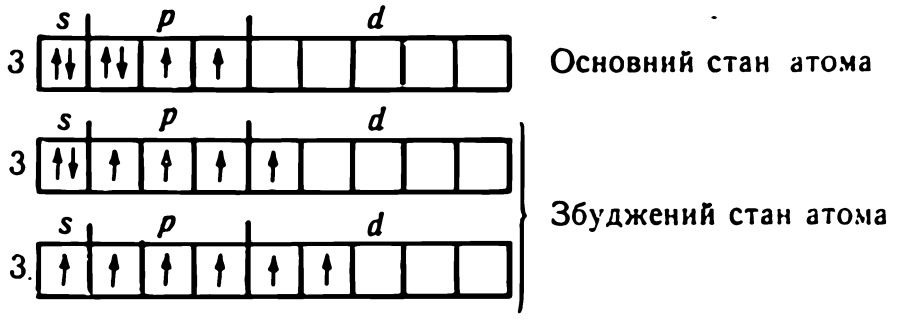
Електронна будова. В атомах халькогенів на останньому енергетичному рівні перебуває по шість електронів: ns^2np^4.

В атомі кисню електрони на останньому (другому) рівні розподілені так:



За рахунок двох неспарених електронів атом кисню звичайно утворює два ковалентних зв'язки. При цьому він виявляє ступінь окислення —2, наприклад $H_2\overset{-2}{O}$, $Al_2\overset{-2}{O_3}$, $H_2S\overset{-2}{O_4}$. У сполуках з найбільш електронегативним елементом — фтором — кисню приписують позитивні ступені окислення, наприклад $\overset{+2}{O}F_2$. Є сполуки із зв'язком кисень — кисень (O—O), наприклад пероксид водню H_2O_2, пероксид барію BaO_2. Ступінь окислення кисню у цих сполуках звичайно береться такою, що дорівнює —1.

Атоми решти халькогенів містять на останньому енергетичному рівні вільні орбіталі. Наприклад, у атомі сірки електрони на останньому енергетичному рівні можуть розподілятися так:



Атом сірки, що містить 2, 4 чи 6 неспарених електронів, виявляє у сполуках ступені окислення —2, +4 і +6.

Загальна характеристика елементів головної підгрупи VI групи наведена в табл. 7.1.

Таблиця 7.1. **Елементи головної підгрупи VI групи**

Показник	O	S	Se	Te	Po
Порядковий номер	8	16	34	52	84
Відносна атомна маса	15,999	32,06	78,9	127,6	209
Природні ізотопи	^{16}O, ^{17}O, ^{18}O	^{32}S, ^{33}S, ^{34}S, ^{36}S	^{74}Se, ^{76}Se, ^{77}Se, ^{78}Se, ^{80}Se, ^{82}Se	Ізотопи з масою 120, 122—126, 128, 130	Ізотопи з масою 210—218 (сліди)
Електрони останнього енергетичного рівня	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$	$6s^26p^4$
Характерні ступені окислення	—2	—2, +4, +6	—2, +2, +4, +6	—2, +2, +4, +6	—2, +2, +4, +6

§ 7.1. КИСЕНЬ

Поширення в природі. Кисень — найпоширеніший елемент на Землі. Масова частка кисню в земній корі дорівнює 47,2 %, він входить до складу багатьох природних сполук — води, оксидів, гідроксидів, солей. Об'ємна частка газоподібного кисню в повітрі становить 21 %. Кисень входить до складу всіх рослинних і тваринних організмів.

Властивості. Кисень утворює дві прості речовини: кисень O_2 та озон O_3, що є алотропічними модифікаціями цього елемента.

Молекулярний кисень O_2 — безбарвний газ без запаху, температура плавлення дорівнює —218,8 °С, температура кипіння —183,0 °С. Рідкий кисень має блакитний колір. Кисень важко розчиняється у воді: гранична масова частка його у водному розчині при 20 °С становить 0,004 %.

Хімічна активність кисню висока. Вона зростає під час нагрівання. Розглянемо найважливіші хімічні властивості кисню.

1. Взаємодія з простими речовинами. Кисень взаємодіє з багатьма простими речовинами — металами і неметалами. В результаті цих реакцій, як правило, утворюються оксиди, рідше — пероксидні сполуки (пероксиди тощо), наприклад:

$2Ca + O_2 = 2CaO$; $2C + O_2 = 2CO$;

Оксид кальцію — Оксид вуглецю (II)

$C + O_2 = CO_2$; Оксид вуглецю (IV), або діоксид вуглецю

$2Na + O_2 = Na_2O_2$. Пероксид натрію

Кисень утворює оксиди практично з усіма хімічними елементами (крім кількох благородних газів). У більшості випадків оксиди добуваються прямим сполученням простих речовин при нагріванні. Деякі оксиди (оксиди хлору, брому, золота тощо) можна добути тільки непрямими методами.

Багато металів при контакті з киснем повітря піддаються руйнуванню — корозії. Процеси корозії розглядаються при вивченні хімії металів (див. § 10.9).

2. Взаємодія із складними речовинами. Багато складних речовин реагує з киснем, який, як правило, є окислювачем. На окислювальній активності кисню базується важлива його властивість — здатність підтримувати горіння речовин. Механізм процесу горіння як реакції сполучення (взаємодії) речовин з повітрям був вперше встановлений французьким хіміком Лавуазьє. Наприклад, газ — метан, що входить до складу природного газу, згоряє, взаємодіючи з киснем повітря так:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O.$$

Горіння сірководню H_2S відповідає реакції

$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O.$$

В основі процесу дихання живих організмів лежить реакція окислення киснем органічних речовин з утворенням оксиду вуглецю (IV) та води. Кисень бере участь у процесах гниття органічних речовин.

Реакції окислення прискорюються при наявності каталізаторів (каталітичне окислення). Так, у виробництві азотної кислоти каталітичному окисленню піддають аміак NH_3:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O.$$

Каталізатором цієї реакції є платина.

Добування. В лабораторних умовах кисень можна добути термічним розкладанням деяких солей — перманганату калію $KMnO_4$, хлорату калію $KClO_3$ (наявність невеликих кількостей оксиду MnO_2, нітрату калію KNO_3 або натрію $NaNO_3$):

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2;$$
$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2;$$
$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2.$$

Зручним лабораторним способом добування кисню є розкладання пероксидів, наприклад:

$$2Na_2O_2 + 2H_2O = 4NaOH + O_2.$$

У промисловості кисень добувають переважно з повітря: повітря зріджують і піддають перегонці, розділяючи його на компоненти.

Застосування. Кисень має велике народногосподарське значення. У промисловості використовуються як кисень, так і повітря — суміш кисню з азотом та іншими газами. Основна галузь промислового застосування кисню — металургія. За його участю проводять випалювання руд металів, наприклад:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 3SO_2.$$

Кисень застосовують для добування таких важливих конструкційних матеріалів, як чавун і сталь.

У галузях хімічної промисловості кисень використовують для добування оксидів, наприклад NO у виробництві азотної кислоти, SO_2 й SO_3 у виробництві сірчаної кислоти, а також багатьох органічних речовин.

Під час горіння в кисні деяких газів, наприклад водню або ацетилену (органічна речовина), досягається висока температура. На цьому базується застосування кисню для різання і зварювання металів.

Рідкий кисень застосовується як окислювач ракетного палива.

Як засіб життєзабезпечення кисень використовують на підводних човнах, космічних кораблях, під час роботи під водою, в шахтах, на великій висоті. У медицині кисень застосовують для полегшення дихання хворих.

Озон. Озон у невеликих кількостях може міститися в повітрі. Наприклад, він утворюється під час грозових розрядів. В атмосфері на висоті 20—25 км над поверхнею Землі існує так званий «озонний пояс», який захищає Землю від ультрафіолетового випромінювання.

Озон O_3 — газ блакитного кольору з різким запахом. Температура плавлення дорівнює —192,7 °С, температура кипіння —111,9 °С. У воді розчиняється краще, ніж кисень (масова частка в розчині при 20 °С досягає 0,04 %).

Озон — сильний окислювач. Його окислювальна активність базується на здатності молекули до розкладання з виділенням атомарного кисню:

$$O_3 = O + O_2.$$

Він окислює багато простих і складних речовин. З деякими металами утворює озоніди, наприклад озонід калію:

$$K + O_3 = KO_3.$$

Озон добувають у спеціальних приладах — озонаторах. У них під дією електричного розряду відбувається перетворення молекулярного кисню на озон:

$$3O_2 = 2O_3.$$

Застосування озону зумовлене його сильними окислювальними властивостями: він використовується для вибілювання тканин, знезаражування питної води (замість хлору), у медицині як дезинфікуючий засіб.

Вдихання великих кількостей озону шкідливе: він подразнює слизові оболонки очей та органів дихання.

Задачі

1. Під час розкладання бертолетової солі добуто кисень об'ємом 6,72 л (нормальні умови). Обчисліть масу вихідної речовини. *Відповідь:* 24,5 г.
2. Металічний натрій масою 55,2 г окислили в пероксид натрію, потім розклали водою. Який об'єм кисню, виміряний за нормальних умов, виділиться при цьому? *Відповідь:* 13,44 л.
3. У посудину помістили по 5,6 мл водню і кисню. Здійснили вибух суміші газів. Визначте масу добутої води. *Відповідь:* 4,5 мг.

§ 7.2. СІРКА

Поширення у природі. Сірка досить широко поширена у природі: масова частка цього елемента в земній корі становить 0,05 %. Сірка трапляється у природі у вигляді простої речовини (самородна сірка) і входить до складу багатьох мінералів — сульфідів. З них найбільш поширені: пірит FeS_2, халькопірит $FeCuS_2$, кіновар HgS, мірабіліт $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Органічні сполуки сірки входять до складу нафти.

Властивості. Сірка має кілька алотропічних видозмін. Найстійкіші α-сірка, або ромбічна, і β-сірка, або моноклінна. Це кристалічні речовини, що відрізняються за формою кристалів та деякими фізичними властивостями. Так, ромбічна сірка має лимонно-жовте забарвлення, температура її плавлення 112,8 °С, густина 2,07 г/см^3. Моноклінна сірка забарвлена в темно-жовтий колір, температура плавлення 119,3 °С, густина 1,96 г/см^3.

Кристали α- і β-сірки побудовані з молекул S_8, форма яких подана на рис. 7.1.

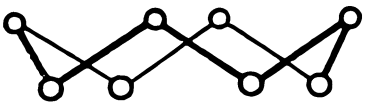


Рис. 7.1. Форма молекул сірки S_8

Під час швидкого охолодження розплавленої сірки утворюється ще одна нестійка алотропічна видозміна — пластична сірка, яка складається з довгих молекул S_x (число x дорівнює кільком тисячам).

У парі сірки існують молекули S_8, S_6, S_4, S_2 та S.

Сірка практично не розчиняється у воді, але добре розчиняється в сірковуглеці CS_2.

Сірка у вигляді простої речовини може бути як окислювачем, так і відновником, оскільки для неї характерні і позитивні ступені окислення (+4, +6), і негативні (—2).

1. Взаємодія з металами. Сірка, як типовий неметал, взаємодіє з багатьма металами, утворюючи сульфіди:

$$2Na + S = Na_2S;$$
$$Fe + S = FeS.$$

Ці реакції відбуваються, як правило, під час нагрівання.

2. Взаємодія з неметалами. Сірка реагує з багатьма неметалами (киснем, воднем, вуглецем, галогенами тощо). При взаємодії з киснем вона утворює оксид сірки (IV), або діоксид сірки, а з воднем — сірководень:

$$S + O_2 = SO_2; \quad H_2 + S = H_2S.$$

Реакції сірки з неметалами відбуваються при нагріванні.

3. Взаємодія з кислотами. Сірка взаємодіє з кислотами, які є сильними окислювачами, наприклад з концентрованими азотною і сірчаною кислотами:

$$S + 4HNO_3 = SO_2 + 4NO_2 + 2H_2O;$$
$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O.$$

4. Взаємодія з лугами. Сірка розчиняється у водних розчинах лугів при нагріванні, наприклад:

$$3\overset{0}{S} + 6NaOH = 2Na_2\overset{-2}{S} + Na_2\overset{+4}{S}O_3 + 3H_2O.$$

Це реакція диспропорціонування.

Добування. Самородну сірку очищають від домішок (піску, глини тощо). Для цього її розплавляють перегрітою водяною парою, в результаті рідка сірка легко відокремлюється від твердих домішок. При затвердінні утво-

рюється комова сірка, подальшу очистку якої проводять перегонкою.

З піриту сірку добувають термічним розкладанням мінералу

$$FeS_2 = FeS + S$$

з наступною відгонкою її від сульфідів заліза.

Застосування. Основна маса сірки і природних сульфідів використовується у виробництві сірчаної кислоти H_2SO_4. Сірка використовується також в інших галузях хімічної промисловості: для добування сульфітів Na_2SO_3, $Ca(HSO_3)_2$ тощо. Вона застосовується у виробництві барвників, гуми, пороху, сірників, ліків, її використовують у сільському господарстві.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

$$FeS_2 \rightarrow S \begin{cases} \rightarrow SO_2 \rightarrow CaSO_3; \\ \rightarrow H_2S \rightarrow K_2S. \end{cases}$$

2. До складу зразка породи входять пірит FeS_2 (масова частка 81 %), халькопірит $FeCuS_2$ (11,5 %) та домішки, що не містять сірки. Визначте масову частку сірки у зразку. *Відповідь:* 47,2 %.

§ 7.3. СІРКОВОДЕНЬ ТА ОКСИДИ СІРКИ

Сірководень і сірководнева кислота. Під час взаємодії сірки з воднем при високій температурі утворюється сірководень H_2S. Це безбарвний газ із запахом тухлих яєць. *Дуже отруйний.* Розчинний у воді.

У хімічних реакціях сірководень виявляє себе як сильний відновник і як слабка кислота (у водному розчині).

1. Відновні властивості. У сірководні сірка перебуває в найнижчому ступені окислення (—2), тому сірководень виявляє сильні відновні властивості. Продуктами окислення H_2S можуть бути сірка, оксид сірки (IV) SO_2, сірчана кислота H_2SO_4 та інші речовини, наприклад:

$$5\overset{-2}{H_2S} + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5\overset{0}{S} + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O;$$

$$\overset{-2}{H_2S} + 6HNO_3 = \overset{+4}{SO_2} + 6NO_2 + 4H_2O.$$

Сірководень взаємодіє з таким окислювачем, як кисень. При надлишку кисню сірководень H_2S згоряє з утво-

ренням SO_2, а при недостатній кількості кисню виділяється сірка:

$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O;$$
$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O.$$

2. Кислотні властивості. Сірководень розчиняється у воді, гранична масова частка його у водному розчині при 20 °С може становити 0,36 %. Водний розчин сірководню називається сірководневою водою, або сірководневою кислотою. Ця кислота виявляє властивості слабких кислот. Її дисоціація відбувається в два ступені:

$$\text{I ступінь } H_2S \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{Гідросульфід-іон}}{HS^-}$$

$$\text{II ступінь } HS^- \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{Сульфід-іон}}{S^{2-}}.$$

Дисоціація за другим ступенем відбувається незначною мірою.

Солями сірководневої кислоти є сульфіди (середні солі) та гідросульфіди (кислі солі). Ці солі можна добути, пропускаючи газоподібний сірководень крізь розчини лугів або солей, наприклад:

$$2NaOH + H_2S = Na_2S + H_2O;$$
$$NaOH + H_2S = NaHS + H_2O.$$

Гідросульфіди утворюються при надлишку сірководню.

3. Взаємодія з солями. Сірководень вступає в реакції обміну з солями у водних розчинах, якщо при цьому утворюється важкорозчинний сульфід металу, наприклад:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS\downarrow + 2HNO_3.$$

Ця реакція, внаслідок якої випадає чорний осад сульфіду свинцю (II), є якісною реакцією на сірководень. Сірководень добувають з простих речовин при нагріванні або під дією кислот на сульфід заліза (II):

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

Цей метод використовується в лабораторних умовах.

Оксид сірки (IV) та його гідрат. Оксид сірки (IV) SO_2 (інші назви: діоксид сірки, сірчистий газ) — це безбарвний газ з різким запахом.

Оксид сірки (IV) є кислотним оксидом. Він добре розчиняється у воді (при 20 °С масова частка SO_2 у насиченому розчині досягає 10,3 %). Висока розчинність оксиду

сірки (IV) пов'язана з хімічною взаємодією його з водою, що зумовлює утворення гідрату:

$$SO_2 + nH_2O = SO_2 \cdot nH_2O.$$

Цей гідрат називають також сірчистою кислотою, записуючи її формулу у рівняннях реакцій у вигляді H_2SO_3.

Сірчиста кислота належить до слабких кислот, концентрація іонів водню у розчинах гідрату оксиду сірки (IV) приблизно така сама, як і в розчинах інших слабких кислот. Сірчиста кислота утворює середні солі — сульфіти, наприклад K_2SO_3 — сульфіт калію, і кислі солі — гідросульфіти, $KHSO_3$ — гідросульфіт калію.

В оксиді сірки (IV), сірчистій кислоті та сульфітах сірка виявляє ступінь окислення +4, який є для цього елемента проміжним. Тому сполуки сірки (IV) можуть бути як окислювачами, так і відновниками, залежно від речовин, з якими вони реагують, наприклад:

$$2H_2S + \overset{+4}{S}O_2 = 3\overset{0}{S} + 2H_2O;$$

$$5\overset{+4}{S}O_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 2H_2\overset{+6}{S}O_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4.$$

У першій реакції SO_2 є окислювачем, у другій — відновником. Для сполук сірки (IV) характерніше виявлення відновних властивостей.

У лабораторних умовах оксид сірки (IV) добувають дією концентрованої сірчаної кислоти на мідь під час нагрівання:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O;$$

спалюванням сірки на повітрі або дією кислот на гідросульфіти, наприклад гідросульфіт калію $KHSO_3$:

$$2KHSO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

У промисловості SO_2 добувають переважно при випалюванні сульфідів металів, наприклад:

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2.$$

Оксид сірки (VI). Крім SO_2 сірка утворює триоксид SO_3. Це безбарвна рідина з температурою плавлення 16,8 °С і температурою кипіння 44,7 °С.

Оксид сірки (VI) належить до кислотних оксидів. Він реагує з водою, утворюючи сірчану кислоту:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

SO_3 є окислювачем, відновлюючись до SO_2.

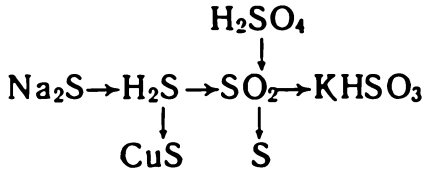
Оксид сірки (VI) добувають, окислюючи киснем оксид сірки (IV) при наявності каталізаторів:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3.$$

Каталізаторами реакції можуть бути сполуки ванадію або заліза.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:



2. Методом електронного балансу підберіть коефіцієнти у схемах реакцій. Зазначте, в яких реакціях сполуки сірки є окислювачами, в яких — відновниками:

а) $Na_2SO_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$;

б) $H_2SO_3 + HI \rightarrow S + I_2 + H_2O$;

в) $Na_2S + KMnO_4 + H_2O \rightarrow S + MnO_2 + NaOH + KOH$.

§ 7.4. СІРЧАНА КИСЛОТА

Властивості. Сірчана кислота є безбарвною в'язкою рідиною, густина 1,83 г/мл (20 °С). Температура плавлення сірчаної кислоти становить 10,3 °С, температура кипіння 296,2 °С.

Хімічні властивості сірчаної кислоти багато в чому залежать від її концентрації. В лабораторіях і промисловості застосовують розбавлену і концентровану сірчану кислоту, хоча цей поділ умовний (чітку межу між ними провести неможливо).

1. Взаємодія з металами. Розбавлені розчини сірчаної кислоти взаємодіють з деякими металами, наприклад із залізом, цинком, магнієм, з виділенням водню:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2.$$

Деякі малоактивні метали, такі як мідь, срібло, золото, з розбавленими розчинами сірчаної кислоти не реагують.

Концентрована сірчана кислота є сильним окислювачем. Вона окислює багато металів. Продуктами відновлення кислоти звичайно є оксид сірки (IV), сірководень та сірка (H_2S та S утворюються при реакціях кислоти з активними металами — магнієм, кальцієм, натрієм, калієм тощо). Приклади реакцій:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O;$$
$$Mg + 2H_2SO_4 = MgSO_4 + SO_2 + 2H_2O \text{ або}$$
$$4Mg + 5H_2SO_4 = 4MgSO_4 + H_2S + 4H_2O.$$

Сірчана кислота високої концентрації (практично безводна) не взаємодіє з залізом внаслідок пасивації металу. Явище пасивації пов'язане з утворенням на поверхні металу міцної суцільної плівки, що складається з оксидів чи інших сполук, яка перешкоджає контакту металу з кислотою. Завдяки пасивації можна зберігати і перевозити концентровану сірчану кислоту в стальній тарі. Концентрована сірчана кислота пасивує також алюміній, нікель, хром, титан.

2. Взаємодія з неметалами. Концентрована сірчана кислота може окислювати неметали, наприклад:

$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O.$$

Окислювальні властивості концентрованої сірчаної кислоти можуть також виявлятись у реакціях з деякими складними речовинами — відновниками, наприклад:

$$2KBr + 2H_2SO_4 = Br_2 + SO_2 + K_2SO_4 + 2H_2O.$$

3. Взаємодія з основними оксидами та основами. Сірчана кислота виявляє усі типові властивості кислот. Так, вона реагує з основними й амфотерними оксидами та гідроксидами з утворенням солей. Як двохосновна кислота H_2SO_4 утворює два типи солей: середні солі — сульфати і кислі солі — гідросульфати. Приклади реакцій:

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = \underset{\text{Сульфат алюмінію}}{Al_2(SO_4)_3} + 3H_2O;$$

$$2KOH + H_2SO_4 = \underset{\text{Сульфат калію}}{K_2SO_4} + 2H_2O;$$

$$KOH + H_2SO_4 = \underset{\text{Гідросульфат калію}}{KHSO_4} + H_2O.$$

Гідросульфати утворюються, якщо кислота взята з надлишком.

Багато солей сірчаної кислоти виділяється з розчинів у вигляді кристалогідратів, наприклад $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

4. Взаємодія з солями. З деякими солями сірчана кислота вступає в реакції обміну, наприклад:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2\uparrow + H_2O;$$
$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl.$$

Остання реакція є якісною на сірчану кислоту та її солі: про їх наявність у розчині судять по утворенню білого осаду $BaSO_4$, який практично не розчиняється в концентрованій азотній кислоті.

5. Взаємодія з водою. Під час розчинення у воді сірчана кислота активно взаємодіє з нею, утворюючи гідрати:

$$nH_2O + H_2SO_4 = H_2SO_4 \cdot nH_2O.$$

Завдяки здатності зв'язувати воду сірчана кислота є добрим осушником.

Багато органічних речовин, що містять водень і кисень (папір, деревина, тканини, сахари), під дією сірчаної кислоти звуглюються внаслідок зв'язування кислотою води. Наприклад, процес звуглювання цукру $C_{12}H_{22}O_{11}$ можна описати таким рівнянням:

$$nC_{12}H_{22}O_{11} + H_2SO_4 = 12nC + H_2SO_4 \cdot 11nH_2O.$$

6. Дисоціація кислоти. У водних розчинах сірчана кислота дисоціює на іони:

$$\text{I ступінь } H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{Гідросульфат-іони}}{HSO_4^-};$$

$$\text{II ступінь } HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{Сульфат-іони}}{SO_4^{2-}}.$$

У водному розчині сірчана кислота є дуже сильною — вона дисоційована практично повністю за обома ступенями. Безводна сірчана кислота дисоціює незначною мірою, тобто є слабкою.

Виробництво сірчаної кислоти. Схему виробництва сірчаної кислоти подано на рис. 7.2. Весь процес можна поділити на три послідовні стадії: добування оксиду сірки

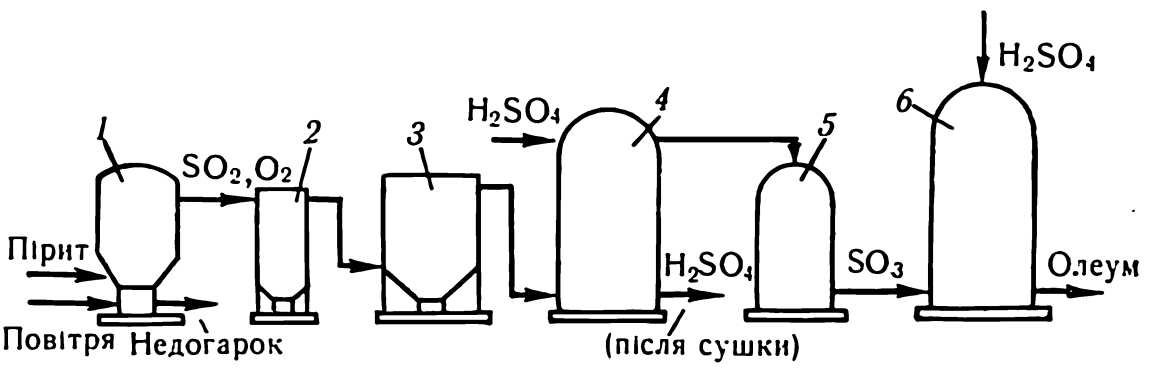


Рис. 7.2. Схема виробництва сірчаної кислоти:
1 — піч для випалювання; *2, 3* — пилоуловлювачі; *4* — осушувальна башта;

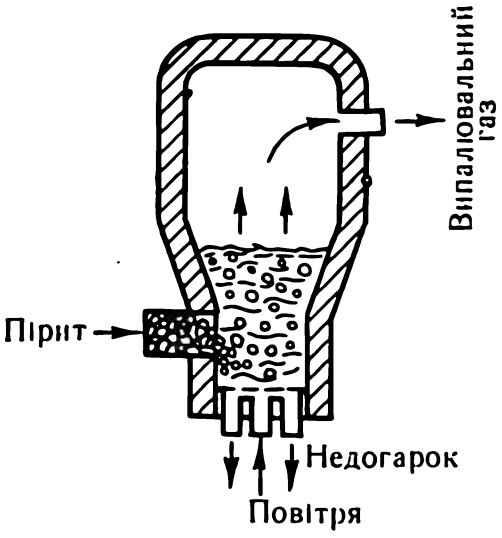


Рис. 7.3. Схема печі для випалювання піриту у киплячому шарі

(IV), окислення його до оксиду сірки (VI) і поглинання оксиду сірки (VI).

1. Добування оксиду сірки (IV). Найпоширенішою сировиною для добування SO_2 є пірит FeS_2, який піддають випалюванню:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2.$$

Випалювання проводять у спеціальній печі, схема якої подана на рис. 7.3. У піч знизу під тиском подається повітря з такою швидкістю, щоб шар подрібненого піриту розрихлявся, але часточки твердої речовини не виносились потоком повітря і випалювальних газів. Такий спосіб випалювання називається випалюванням у киплячому шарі, оскільки шар твердої речовини схожий на киплячу рідину.

Внаслідок випалювання піриту утворюється випалювальний газ, який крім оксиду сірки (IV) містить кисень, азот, водяну пару та інші домішки. Деякі з цих домішок шкідливі для наступних процесів виробництва кислоти, тому випалювальний газ піддають ретельній очистці від твердих часточок (пилу) і вологи. Осушення газу проводять концентрованою сірчаною кислотою (див. рис. 7.2).

Іноді як сировину для добування сірчаної кислоти використовують оксид сірки (IV), що міститься у відхідних газах інших виробництв або добувається при спалюванні сірки.

2. Добування оксиду сірки (VI). Друга стадія виробництва сірчаної кислоти — окислення оксиду сірки (IV) киснем повітря до оксиду сірки (VI). У наш час цей процес здійснюють контактним способом: окислення відбувається при температурі 400—600 °С при наявності каталізаторів [платини, оксиду ванадію (V) V_2O_5 або оксиду заліза (III) Fe_2O_3]. Цей процес екзотермічний. Теплота, що виділяється, використовується для підігрівання випалювального газу.

3. Поглинання оксиду сірки (VI). Добутий оксид сірки (VI) надходить до поглинальної башти, стінки якої зрошуються концентрованою сірчаною кислотою

(масова частка H_2SO_4 98 %). Поглинання оксиду сірки (VI) водою неефективне: утворюється «туман» з дрібних краплин сірчаної кислоти, який довго конденсується.

Кінцевий продукт виробництва — розчин SO_3 у сірчаній кислоті — називається *олеумом*. Його можна розбавляти водою до сірчаної кислоти потрібної концентрації.

Застосування. Сірчана кислота — один з найважливіших продуктів хімічної промисловості. Вона застосовується у виробництві мінеральних добрив, волокон, пластмас, барвників, вибухових речовин, у металургії при добуванні міді, нікелю, урану та інших металів. Використовується як осушник, наприклад, газів.

Велике практичне застосування серед солей сірчаної кислоти мають різні сульфати. Мідний і залізний купороси $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ і $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ використовуються в сільському господарстві для боротьби з шкідниками рослин, у виробництві фарб, для просочування деревини як антисептичний засіб. *Купоросами* називають кристалогідрати сульфатів деяких металів (міді, заліза, цинку, нікелю).

Гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ і сульфат кальцію $CaSO_4$ використовують у будівництві, медицині та інших галузях. З гіпсу під час прожарювання добувають *алебастр* $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O.$$

Алебастр, змішаний з водою, швидко твердне, перетворюючись на *гіпс*:

$$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O.$$

Сульфат натрію Na_2SO_4 використовується у виробництві скла. Сульфат натрію входить до складу природного мінералу $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — *глауберової солі*, або *мірабіліту*. Сульфати калію K_2SO_4 та амонію $(NH_4)_2SO_4$ застосовують як добрива (відповідно калійні та азотні). *Алюмокалієві галуни* $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ виявляють дубильні властивості, їх використовують у виробництві шкіри, а також як протраву при фарбуванні тканин. Сульфат барію $BaSO_4$ застосовується у виробництві паперу, гуми та білих мінеральних фарб.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій концентрованої сірчаної кислоти з сріблом і кальцієм, якщо в першому випадку продуктом відновлення сірчаної кислоти є оксид сірки (IV), у другому — сірководень.

2. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

$$S \rightarrow FeS \rightarrow H_2S \rightarrow SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4.$$

3. Визначте масу розчину з масовою часткою H_2SO_4 80 %, який можна добути, використовуючи 2 кг руди, що містить пірит та домішки. Масова частка домішок у руді становить 40 %. *Відповідь:* 2,45 кг.

§ 7.5. СЕЛЕН І ТЕЛУР

Поширення у природі. Вміст селену і телуру в природі невеликий; масові частки цих елементів у земній корі становлять відповідно $6 \cdot 10^{-5}$ і 10^{-6} %. Вони належать до розсіяних елементів: селен і телур не утворюють власних руд, а трапляються у вигляді домішок до природних сполук срібла, міді, свинцю, сірки та інших елементів.

Властивості. Селен і телур утворюють кілька алотропічних видозмін, з яких найстійкішими є сірий кристалічний селен і кристалічний телур сріблясто-сірого забарвлення з металічним блиском. Температури плавлення їх дорівнюють відповідно 217 і 450 °С.

За хімічними властивостями селен і телур подібні до сірки, однак для селену і телуру характерні слабкіші окислювальні і сильніші відновні властивості. Це зумовлено більшим віддаленням валентних електронів від ядра в атомах Se і Te, що полегшує відщеплення електронів. Наприклад, телур може бути відновником у реакції з водою:

$$Te + 2H_2O = TeO_2 + 2H_2.$$

Селен і телур окислюються концентрованою азотною і сірчаною кислотами, наприклад:

$$Se + 4HNO_3 = H_2SeO_3 + 4NO_2 + H_2O.$$

Водневі сполуки. З воднем селен і телур утворюють сполуки, які за властивостями нагадують сірководень: селеноводень H_2Se, телуроводень H_2Te. За звичайних умов — це безбарвні гази з неприємним запахом. *Отруйні.* Селеноводень можна добути з простих речовин при нагріванні:

$$Se + H_2 = H_2Se,$$

а телуроводень — тільки непрямими способами, наприклад:

$$K_2Te + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2Te.$$

Водні розчини H_2Se і H_2Te є слабкими кислотами. Солі цих кислот — селеніди і телуриди, наприклад Na_2Se — селенід натрію, PbTe — телурид свинцю.

Кисневі сполуки. Під час горіння селену і телуру, а також селеноводню і телуроводню утворюються оксиди селену (IV) і телуру (IV):

$$Se + O_2 = SeO_2;$$

$$2H_2Te + 3O_2 = 2TeO_2 + 2H_2O.$$

SeO_2 і TeO_2 — це білі кристалічні речовини. Під час взаємодії з водою утворюють кислоти:

$$SeO_2 + H_2O = \underset{\text{Селениста кислота}}{H_2SeO_3};$$

$$TeO_2 + H_2O = \underset{\text{Телуриста кислота}}{H_2TeO_3}.$$

Селениста і телуриста кислоти є слабкими електролітами, вони існують тільки у водних розчинах.

Крім SeO_2 і TeO_2 селен і телур утворюють оксиди SeO_3 і TeO_3. Їм відповідають H_2SeO_4 — селенова кислота (сильна) і H_2TeO_4 — телурова кислота (кислота середньої сили). Селенова кислота є сильним окислювачем (сильнішим, ніж концентрована сірчана кислота).

Застосування. Селен і телур використовуються у виробництві напівпровідникових приладів та як добавки до сплавів металів. Селеніди і телуриди, що мають напівпровідникові властивості, застосовуються в електронній техніці.

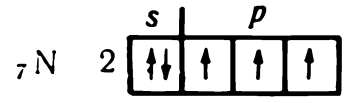
Розділ 8

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ V ГРУПИ

Головну підгрупу V групи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва складають азот N, фосфор P, миш'як As, сурма Sb і вісмут Bi.

Електронна будова. Електронна конфігурація останнього енергетичного рівня атомів елементів цієї підгрупи ns^2np^3, тобто вони мають п'ять валентних електронів і можуть виявляти ступені окислення від —3 до +5.

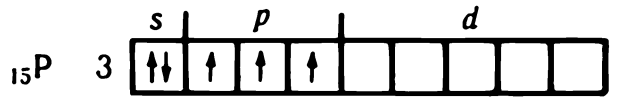
В атомах азоту (електронна формула $1s^22s^22p^3$) розподіл електронів за орбіталями на останньому енергетичному рівні атома такий:



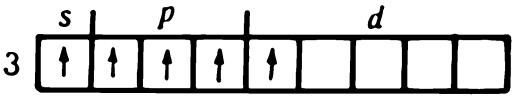
Завдяки наявності трьох неспарених електронів атом азоту може утворювати три ковалентних зв'язки. Крім того, атом азоту може утворювати ще один ковалентний зв'язок за рахунок донорно-акцепторної взаємодії. Ця взаємодія зумовлена тим, що атом має одну неподілену пару електронів, які він може надавати іншим атомам для утворення хімічного зв'язку.

Ступені окислення азоту в сполуках можуть бути різними: від —3 (коли атом приєднує три електрони від атомів менш електронегативних елементів) до +5 (коли всі п'ять валентних електронів відтягуються до атомів більш електронегативних елементів, ніж азот).

Атом фосфору має таку електронну будову:



На останньому енергетичному рівні атомів фосфору є вільні *d*-орбіталі, що дає змогу атому переходити у збуджений стан:



Подібну електронну конфігурацію мають атоми As, Sb і Bi в основному і збудженому станах.

Отже, відповідно до числа неспарених електронів в основному і збудженому станах атоми P, As, Sb і Bi у сполуках можуть виявляти ступені окислення —3, +3 і +5.

Загальна характеристика елементів головної підгрупи V групи подана в табл. 8.1.

Таблиця 8.1. **Елементи головної підгрупи V групи**

Показник	N	P	As	Sb	Bi
Порядковий номер	7	15	33	51	83
Відносна атомна маса	14,0067	30,97376	74,9216	121,75	208,9804
Природні ізотопи	^{14}N, ^{15}N	^{31}P	^{75}As	^{121}Sb, ^{123}Sb	^{209}Bi
Електрони зовнішнього енергетичного рівня	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Характерні ступені окислення	—3, —2, —1, +1, +2, +3, +4, +5	—3, +3, +5	—3, +3, +5	—3, +3, +5	—3, +3, +5

§ 8.1. АЗОТ

Поширення у природі. Азот є одним з основних компонентів повітря. Об'ємна частка його у повітрі 78 %. Азот входить до складу різних неорганічних і органічних природних сполук, його масова частка у земній корі становить 0,01%.

Властивості. У вільному стані азот утворює одну просту речовину — молекулярний азот N_2.

Розглянемо хімічні зв'язки у цій двохатомній молекулі. Кожний атом азоту має на останньому енергетичному рівні по три неспарених *p*-електрони. Три *p*-орбіталі, на яких знаходяться ці електрони, розміщені у взаємно перпендикулярних напрямках по осях координат *x*, *y* і *z*, як зображено на рис. 2.2. При утворенні молекули N_2 *p*-орбіталь одного атома, наприклад p_x-орбіталь, перекривається *p*-орбіталлю (також p_x) іншого атома, як показано на рис. 8.1, *а*. Область перекривання p_x-орбіталей з підвищеною електронною густиною зумовлює утворення ковалентного зв'язку між атомами азоту. Цей зв'язок напрямлений вздовж лінії, що сполучає центри атомів. Хімічний зв'язок, напрямлений вздовж лінії, що сполучає центри атомів, які взаємодіють, називається **σ-зв'язком**.

Інші *p*-орбіталі атомів азоту (p_y- і p_z-орбіталі кожного атома), розміщені перпендикулярно до лінії, що сполучає центри атомів, також перекриваються (див. рис. 8.1, *б*). Хімічний зв'язок, напрямлений перпендикулярно до лінії, що сполучає центри атомів, які взаємодіють, називається **π-зв'язком**.

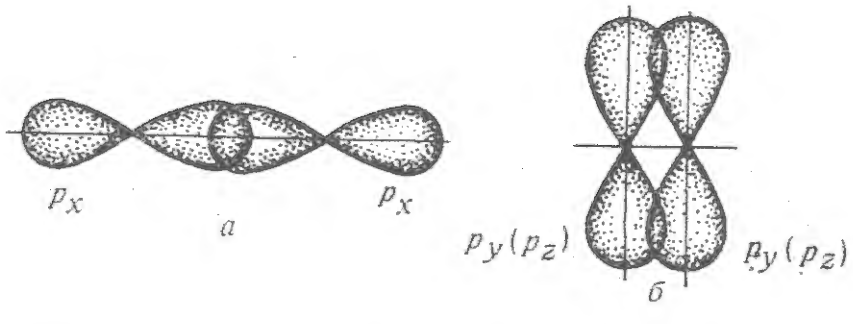


Рис. 8.1. Схема утворення σ-зв'язку *(а)* і π-зв'язків *(б)* у молекулі N_2

У молекулі N_2 утворюються два π-зв'язки: перший за рахунок перекривання p_y-орбіталей обох атомів, другий — за рахунок перекривання p_z-орбіталей обох атомів.

Отже, в молекулі азоту утворюються три хімічних

зв'язки: один σ- і два π-зв'язки, що зображують так:

$$N \equiv N.$$

Це так званий потрійний зв'язок.

Завдяки наявності трьох хімічних зв'язків молекула азоту дуже міцна і має малу реакційну здатність.

За звичайних умов молекулярний азот — безбарвний газ, що не має запаху. У воді малорозчинний: при 20 °С в 100 г води розчиняється всього 15,4 мл азоту.

Як зазначалось вище, реакційна здатність азоту невелика внаслідок стійкості молекул N_2. Молекулярний азот вступає у хімічну взаємодію, як правило, при високих температурах.

При нагріванні азот реагує з багатьма металами, утворюючи нітриди, наприклад нітрид магнію:

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2.$$

Тільки нітрид літію може утворюватися при кімнатній температурі:

$$6Li + N_2 = 2Li_3N.$$

При температурі ~ 3000 °С азот сполучається з киснем з утворенням оксиду азоту (II):

$$N_2 + O_2 = 2NO.$$

Азот утворює також інші оксиди.

При підвищених тиску і температурі азот сполучається з воднем, утворюючи аміак:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3.$$

Швидкість цієї реакції значно зростає при наявності каталізаторів, наприклад заліза з домішками K_2O або Al_2O_3.

Добування та застосування. В лабораторії азот добувають термічним розкладанням нітриту амонію NH_4NO_2:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

У промисловості азот добувають з повітря: повітря зріджують і піддають перегонці, розділяючи на складові частини.

Основна маса азоту, що добувається, використовується для виробництва аміаку — важливого хімічного продукту.

Азотом наповнюють електролампи, за його допомогою створюють інертну атмосферу при проведенні хімічних реакцій, для яких недопустима наявність кисню.

§ 8.2. АМІАК І СОЛІ АМОНІЮ

Властивості. Аміак — безбарвний газ з різким запахом. При температурі, нижчій за —33,4 °С, він переходить у рідкий стан.

Для аміаку характерні реакції приєднання і окислення.

1. Взаємодія з водою. Аміак енергійно взаємодіє з водою, утворюючи гідрати складу $NH_3 \cdot nH_2O$, де $n = 1, 2, 3...$. Взаємодія з водою зумовлює високу розчинність аміаку: за нормальних умов у 100 г води розчиняється 87,5 г (або 115 л) NH_3.

Водний розчин аміаку має лужну реакцію. Індикатор фенолфталеїн викликає появу малинового забарвлення розчину. Лужна реакція розчину аміаку пояснюється наявністю гідроксид-іонів у рівноважній системі:

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-.$$

Водний розчин аміаку прийнято називати гідроксидом амонію. Йому умовно приписують формулу NH_4OH. Цей гідроксид слід відносити до слабких основ, оскільки загальна концентрація іонів OH^- у розчині аміаку невелика.

Водний розчин аміаку називають також аміачною водою, а в медицині розчин з масовою часткою NH_3 10 % — нашатирним спиртом.

2. Взаємодія з кислотами. Аміак взаємодіє з кислотами, утворюючи солі амонію:

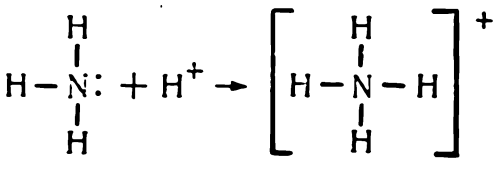
$$NH_3 + HCl = NH_4Cl; \qquad 2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4.$$

Хлорид амонію — Сульфат амонію

Солі амонію у розчині дисоціюють, наприклад NH_4Cl — на катіони амонію та хлорид-аніони:

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-.$$

У катіоні амонію є чотири ковалентних зв'язки, три з них утворюються за рахунок трьох неспарених електронів, що перебувають на *p*-орбіталях останнього енергетичного рівня атома азоту. Четвертий зв'язок утворюється за донорно-акцепторним механізмом між атомом азоту аміаку (донор) та іоном водню (акцептор):



Усі чотири зв'язки азот — водень в іоні NH_4^+ рівноцінні, незважаючи на різні механізми їх утворення.

Солі амонію виявляють усі типові властивості солей. Реакції солей амонію з лугами, в результаті яких утворюється аміак

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3 + H_2O,$$

можуть бути використані як якісні реакції на амоній-іони: їх наявність визначають за появою запаху аміаку при добавлянні до речовин розчинів NaOH або KOH при нагріванні.

3. **Відновні властивості.** В аміаку NH_3 азот виявляє ступінь окислення —3, який є найнижчим для цього елемента. Тому аміак виявляє відновні властивості в окислювально-відновних реакціях.

Так, аміак згоряє у кисні:

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O.$$

При наявності каталізаторів [оксиду хрому (III) тощо] він може піддаватися каталітичному окисленню:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O.$$

Аміак може реагувати також з іншими окислювачами:

$$2NH_3 + 3Br_2 = 6HBr + N_2;$$
$$2NH_3 + 3CuO = 3Cu + N_2 + 3H_2O.$$

Аміак реагує як відновник звичайно при нагріванні.

Добування. В лабораторії аміак добувають, нагріваючи суміш солі амонію з лугами. Наприклад:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

У промисловості аміак синтезують з простих речовин H_2 і N_2. Реакція азоту з воднем екзотермічна, вона відбувається з виділенням теплоти. Тому для зміщення рівноваги в оборотній системі (див. § 1.9) слід зменшувати температуру. Таке зменшення допускається до 450 °С, при нижчій температурі швидкість реакції дуже мала. Рівновага в системі зміщується в бік утворення аміаку при підвищенні тиску, тому процес проводять при тиску близько 30 МПа. Для збільшення швидкості реакції у виробництві аміаку використовують каталізатори — залізо з добавками оксидів алюмінію та калію.

Схема промислової установки аміаку наведена на рис. 8.2. Суміш азоту і водню за допомогою компресора *1* стискується до необхідного тиску. Потім вона очищає-

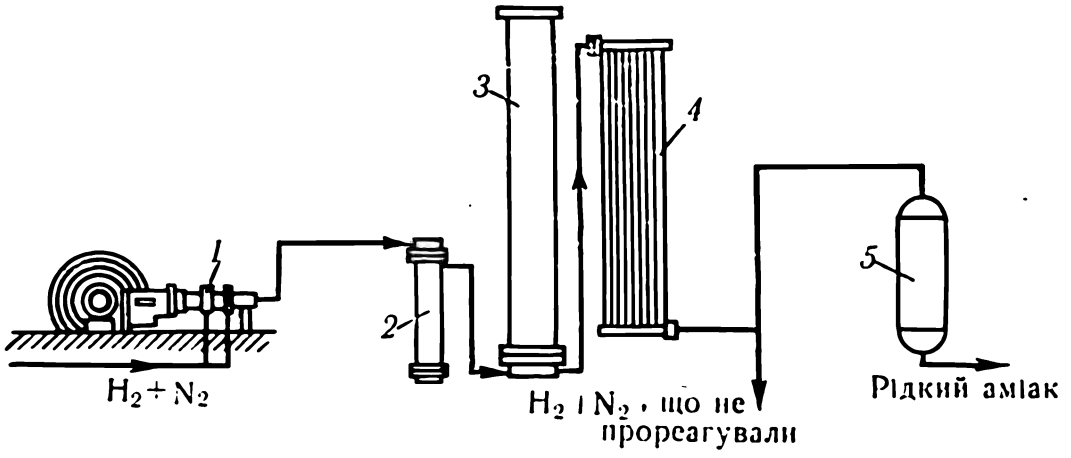


Рис. 8.2. Схема виробництва аміаку:
1 — компресор; *2* — фільтр; *3* — контактний апарат; *4* — холодильник; *5* — збірник

ться, проходячи крізь фільтр *2*, і надходить у контактний апарат *3*, де знаходиться каталізатор. З контактного апарата виходить газова суміш, що містить азот та водень, які не прореагували. Аміак легко виділяється з суміші: він зріджується значно легше, ніж азот і водень. Рідкий аміак добувають у холодильнику *4* і збирають у збірнику *5*, а азот і водень, що не прореагували, повертають у систему і знову використовують для синтезу.

Застосування. Значну частину аміаку, що виробляється, переробляють на азотну кислоту та її солі. Аміак застосовують також у виробництві соди.

Рідкий аміак, його водний розчин, солі амонію [NH_4NO_3, $(NH_4)_2HPO_4$, $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ тощо] використовуються як азотні добрива.

Рідкий аміак застосовується як розчинник: у ньому може бути розчинено багато речовин, у тому числі деякі метали, наприклад натрій і калій.

Широке застосування знаходить інша воднева сполука азоту — гідразин N_2H_4. Завдяки сильній відновній активності її використовують у хімічних джерелах електричного струму.

Водний розчин аміаку — нашатирний спирт — застосовують у медицині.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

$$N_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \rightarrow NH_3 \rightarrow NO.$$

2. Який об'єм аміаку можна добути за нормальних умов під дією надлишку розчину лугу на сульфат амонію масою 33 г? *Відповідь:* 11,2 л.

3. З аміаку (10,2 г) і хлороводню (14,6 г) добули хлорид амонію і розчинили його у 200 г води. Визначте масову частку хлориду амонію в добутому розчині. *Відповідь:* 9,67 %.

§ 8.3. ОКСИДИ АЗОТУ

Азот утворює такі оксиди: N_2O — оксид азоту (I), або оксид діазоту, NO — оксид азоту (II), або монооксид азоту, N_2O_3 — оксид азоту (III), або триоксид діазоту, NO_2 — оксид азоту (IV), або діоксид азоту, N_2O_4 — тетраоксид діазоту, N_2O_5 — оксид азоту (V), або пентаоксид діазоту.

Оксид азоту (I) N_2O — безбарвний газ з приємним запахом. Його добувають термічним розкладанням нітрату амонію (сіль азотної кислоти):

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Оксид азоту (I) використовується в медицині як наркотичний засіб.

Як уже зазначалось, при безпосередній взаємодії азоту з киснем при високій температурі утворюється оксид азоту (II) NO. У промисловості цей оксид добувають, окислюючи аміак при наявності каталізатора — платини (див. рівняння реакції в § 8.2).

NO — безбарвний газ, на повітрі окислюється з утворенням діоксиду NO_2:

$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Діоксид азоту NO_2 і тетраоксид діазоту N_2O_4 є оксидами азоту (IV). Вони звичайно існують у суміші, оскільки легко переходять один в одного:

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4.$$

При охолодженні суміші цих оксидів до температури —11,2 °С вона твердне. У твердій речовині існує лише N_2O_4. У рідкому стані (температура від —11,2 до +21 °С) і в газоподібному (вище за 21 °С) обидва оксиди перебувають у суміші. При температурі вищій за 135 °С існує тільки NO_2.

Як правило, у рівняннях хімічних реакцій оксид азоту (IV) записують однією формулою, звичайно NO_2, оскільки обидва оксиди мають однакові хімічні властивості. Газоподібний NO_2 має буре забарвлення, тому його називають

бурим газом. Він *отруйний,* подразнює слизові оболонки очей і дихальних шляхів. Оксид азоту (IV) є шкідливим відходом хімічних виробництв.

У лабораторії оксид азоту (IV) можна добути термічним розкладанням нітрату свинцю (солі азотної кислоти) і за реакцією концентрованої азотної кислоти з металами:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2;$$
$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

При взаємодії оксиду азоту (IV) з водою можна добути суміш двох кислот:

$$2NO_2 + H_2O = \underset{\text{Азотна кислота}}{HNO_3} + \underset{\text{Азотиста кислота}}{HNO_2}.$$

При наявності надлишку кисню у воді утворюється тільки азотна кислота:

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3.$$

Оксиди азоту (III) і (V) малостійкі, вони легко розкладаються при кімнатній температурі:

$$N_2O_3 = NO_2 + NO;$$
$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2.$$

Оксид азоту (III) й оксид азоту (V) — кислотні оксиди, під час розчинення у воді утворюють відповідно азотисту HNO_2 й азотну HNO_3 кислоти.

Азотиста кислота є слабкою одноосновною кислотою. Її солі називаються нітритами, наприклад $NaNO_2$ — нітрит натрію.

§ 8.4. АЗОТНА КИСЛОТА

Властивості. Безводна азотна кислота HNO_3 — це безбарвна рідина, що жовтіє при зберіганні, з температурою кипіння 82,6 °С і температурою замерзання (плавлення) —41,6 °С. Змішується з водою у будь-яких співвідношеннях. У водному розчині HNO_3 — сильна кислота, практично повністю дисоціює на катіони водню і нітрат-іони NO_3^-:

$$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-.$$

Для азотної кислоти характерні всі властивості кислот.

1. Взаємодія з основними оксидами та основами. Внаслідок цих реакцій утворюються солі азотної кислоти — нітрати:

$$BaO + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + H_2O;$$
$$KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O.$$

2. Взаємодія з солями. Азотна кислота вступає в реакції обміну з обмеженим числом солей, оскільки більшість солей цієї кислоти розчинні у воді (реакції обміну не відбуваються). Азотна кислота реагує з карбонатами, оскільки внаслідок реакцій з ними утворюється діоксид вуглецю (газ), наприклад:

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2\uparrow + H_2O.$$

3. Термічне розкладання. Під час нагрівання на світлі азотна кислота частково розкладається:

$$4HNO_3 = 4NO_2 + O_2 + 2H_2O.$$

Оксид азоту (IV), що утворюється, надає кислоті бурого забарвлення. Цим процесом пояснюється той факт, що під час зберігання азотна кислота поступово жовтіє.

4. Окислювальні властивості. Азотна кислота як у безводному стані, так і в розчинах (розбавлених і концентрованих) виявляє сильні окислювальні властивості.

Концентрована азотна кислота окислює багато неметалів, наприклад:

$$S + 6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O;$$
$$3C + 4HNO_3 = 3CO_2 + 4NO + 2H_2O.$$

Продуктами відновлення кислоти можуть бути оксиди азоту (II) й азоту (IV) або обидва ці оксиди в суміші.

Азотна кислота легко окислює багато металів з утворенням їхніх солей (рідше оксидів і кислот). При цьому продуктами відновлення кислоти можуть бути NO_2, NO, N_2O, N_2, NH_3 і NH_4NO_3. Переважне утворення одного з цих продуктів залежить в основному від концентрації кислоти й активності металу (табл. 8.2). Концентрована HNO_3 пасивує деякі метали, наприклад залізо, алюміній і хром.

Суміш концентрованих азотної і хлороводневої кислот в об'ємному співвідношенні 1 : 3 називають «царською водкою». Вона має сильні окислювальні властивості, розчиняючи навіть золото і платину, наприклад:

$$Au + 3HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + 3NO_2 + 3H_2O.$$

У рівнянні окислювально-відновної реакції за участю азотної кислоти звичайно записують той продукт, кількість якого переважає.

Розглянемо кілька прикладів складання рівнянь реакцій між металами й азотною кислотою.

Таблиця 8.2. **Продукти відновлення азотної кислоти металами**

Метал	Основний продукт відновлення кислот
Концентрована HNO_3	
Лужні (Na, K тощо), лужно-земельні (Ca, Ba тощо), магній, цинк та інші активні метали	N_2O або N_2
Залізо, алюміній, хром, золото, платина	Не реагує
Мідь, срібло, свинець, вісмут та інші малоактивні метали	NO_2
Розбавлена HNO_3	
Лужні (Na, K тощо), лужно-земельні (Ca, Ba тощо), магній, цинк, залізо та інші активні метали	NH_3 або NH_4NO_3
Мідь, срібло, свинець, вісмут та інші малоактивні метали	NO

Приклад 1. Складемо рівняння реакції взаємодії розбавленої азотної кислоти з міддю.

Мідь окислюється кислотою до найхарактернішого для цього металу ступеня окислення +2, тобто утворюється сіль $Cu(NO_3)_2$. Згідно з даними табл. 8.2 продуктом відновлення кислоти буде оксид азоту (II) NO. Запишемо схему реакції:

$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O.$$

Визначимо, які атоми змінюють ступінь окислення:

$$\overset{0}{Cu} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + \overset{+2}{N}O + H_2O.$$

Звідси видно, що внаслідок реакції відновлюється лише частина азотної кислоти, інша частина її витрачається на утворення нітрату міді (II) без зміни ступеня окислення азоту.

Складаємо електронні рівняння:

$$\begin{array}{l|l} \overset{0}{Cu} - 2e^- = \overset{+2}{Cu} & 3 \\ \overset{+5}{N} + 3e^- = \overset{+2}{N} & 2 \end{array}$$

Підставляємо знайдені коефіцієнти у праву частину схеми:

$$Cu + HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + H_2O.$$

Щоб знайти коефіцієнт перед формулою азотної кислоти, потрібно підрахувати, скільки молів HNO_3 потрібно для утворення 2 моль NO і 3 моль $Cu(NO_3)_2$. Дістаємо: $(2 + 3 \cdot 2)$ моль $= 8$ моль, отже, коефіцієнт перед формулою азотної кислоти у рівнянні дорівнює 8. Підставляємо стехіометричні коефіцієнти у ліву частину схеми реакції:

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + H_2O.$$

Коефіцієнт перед формулою води знаходимо методом підбору. Остаточно дістаємо:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Приклад 2. Складемо рівняння реакції кальцію з концентрованою азотною кислотою.

Згідно з даними табл. 8.2 продуктом відновлення HNO_3 є N_2O (можливе утворення N_2). Запишемо схему реакції і визначимо, які елементи змінюють ступінь окислення:

$$\overset{0}{Ca} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{+2}{Ca}(NO_3)_2 + \overset{+1}{N_2}O + H_2O.$$

Складаємо електронні рівняння:

$$\begin{array}{l|l} \overset{0}{Ca} - 2e^- = \overset{+2}{Ca} & 4 \\ 2\overset{+5}{N} + 8e^- = 2\overset{+1}{N} & 1 \end{array}$$

Підставляємо знайдені коефіцієнти у праву частину схеми реакції:

$$Ca + HNO_3 \rightarrow 4Ca(NO_3)_2 + N_2O + H_2O.$$

Коефіцієнт перед формулою азотної кислоти дорівнюватиме сумі числа молів HNO_3, витрачених на утворення N_2O (2), і числа молів HNO_3, витрачених на утворення нітрату кальцію (4·2). Коефіцієнт перед формулою води знаходимо методом підбору. Остаточно дістаємо:

$$4Ca + 10HNO_3 = 4Ca(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O.$$

Добування. У промисловості азотну кислоту добувають з аміаку. Аміак піддають каталітичному окисленню киснем повітря для добування оксиду азоту NO. Як каталізатор звичайно використовують платину або суміш платини з оксидами заліза (III), хрому (III) та іншими речовинами.

Оксид азоту (II), що виходить із контактного апарата, окислюється киснем повітря до NO_2. Оксид азоту (IV) надходить у поглинальну башту, де він взаємодіє з водою з утворенням азотної кислоти. В результаті дістають водний розчин кислоти з масовою часткою HNO_3 45—60 %. Переганяючи кислоту при наявності водовідбирних речовин, наприклад сірчаної кислоти, можна дістати 97—98 %-й розчин азотної кислоти.

У лабораторних умовах азотну кислоту можна добувати за реакцією між солями цієї кислоти і концентрованою сірчаною кислотою при нагріванні:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3.$$

Азотну кислоту відганяють з реакційної суміші.

Застосування. Азотна кислота — важливий продукт хімічної промисловості. Основними галузями її застосу-

вання є виробництва мінеральних добрив, пластмас та штучних волокон, лікарських речовин. Крім того, її застосовують для обробки металевих поверхонь.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакції концентрованої азотної кислоти з натрієм, сріблом і свинцем.
2. Напишіть рівняння реакції розбавленого розчину азотної кислоти з залізом, сріблом і свинцем.
3. Назвіть сполуки *X* та *Y* і складіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

а) $HNO_3 \rightarrow X \rightarrow N_2O$; б) $HNO_3 \rightarrow Y \rightarrow NO_2$.

Зазначте умови перебігу реакцій.

§ 8.5. НІТРАТИ. АЗОТНІ ДОБРИВА

Нітрати можна добути, діючи азотною кислотою на метали, основні оксиди та основи, наприклад:

$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O;$$
$$CuO + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O;$$
$$Al(OH)_3 + 3HNO_3 = Al(NO_3)_3 + 3H_2O.$$

У нітратах, так само як і в азотній кислоті, ступінь окислення азоту дорівнює +5, тобто максимальний. Однак у розчинах нітрати, як правило, не виявляють сильних окислювальних властивостей. Їхні окислювальні властивості сильніше виявляються у розплавах, наприклад:

$$Fe_2O_3 + 3\overset{+5}{K}\overset{+5}{N}O_3 + 4KOH = 2K_2FeO_4 + 3\overset{+3}{K}\overset{+3}{N}O_2 + 2H_2O.$$

Під час сильного нагрівання нітрати розкладаються. Нітрати лужних (натрію, калію тощо) і лужно-земельних металів (кальцію, барію тощо) як продукт розкладу утворюють нітрити (солі азотистої кислоти) та кисень, наприклад:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2.$$

При розкладанні нітратів срібла, золота, платини (II), ртуті (I) і ртуті (II) утворюються метал, оксид азоту (IV) і кисень:

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2.$$

Більшість інших нітратів розкладається з утворенням оксиду металу, оксиду азоту (IV) і кисню, наприклад:

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2.$$

Деякі нітрати мають тривіальні назви, що використовуються в спеціальній літературі: $NaNO_3$ — чілійська (натрієва) селітра, KNO_3 — індійська (калієва) селітра, NH_4NO_3 — амонійна селітра, $Ca(NO_3)_2$ — вапнякова (кальцієва), або норвезька, селітра.

Нітрати мають велике значення в народному господарстві: селітри використовуються як добрива у сільському господарстві, нітрати калію й амонію — у виробництві вибухових речовин.

Азотні добрива. Азот — один з хімічних елементів, необхідних для росту і життєдіяльності рослин. Як правило, азоту, що міститься в грунті, рослинам не вистачає, і його доводиться вносити у вигляді азотних добрив — органічних або мінеральних.

Мінеральні добрива називають також туками, а промисловість, що виробляє ці добрива,— туковою промисловістю. Це дуже важлива галузь промисловості.

Як азотні добрива використовують рідкий аміак, аміачну воду, солі амонію $(NH_4)_2SO_4$ тощо, нітрати (селітри) KNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3, $Ca(NO_3)_2$, ціанамід кальцію $CaCN_2$. До азотних добрив належать також деякі органічні азотовмісні речовини, наприклад сечовина.

Крім азотних добрив важливу роль у сільському господарстві відіграють фосфорні і калійні добрива, які будуть розглядатися при вивченні хімії відповідних елементів. Існують також комплексні добрива, що містять два або кілька поживних елементів.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

Оксид азоту (IV) → Азотна кислота → Нітрат калію → Нітрит калію.

2. Під час нагрівання 40 г суміші, що містить нітрат натрію, добуто кисень об'ємом 4,48 л (нормальні умови). Обчисліть масову частку $NaNO_3$ у вихідній суміші. *Відповідь:* 85 %.

§ 8.6. ФОСФОР

Поширення у природі. Масова частка фосфору в земній корі становить 0,08 %. Найважливішими мінералами фосфору, що трапляються у природі, є фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$ і фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$.

Властивості. Фосфор утворює кілька алотропічних модифікацій, які помітно відрізняються за властивостями. Білий фосфор — м'яка кристалічна речовина. Складається з молекул P_4. Плавиться при температурі 44,1 °С.

Дуже добре розчиняється в сірковуглеці CS_2. *Надзвичайно отруйний* і легко займається.

Під час нагрівання білого фосфору утворюється червоний фосфор. Він є сумішшю кількох модифікацій, що мають різну довжину молекул. Колір червоного фосфору залежно від способу та умов добування може змінюватись від світло-червоного до фіолетового і темно-коричневого. Температура його плавлення 585—600 °С.

Чорний фосфор — найстійкіша модифікація. За зовнішнім виглядом він подібний до графіту. На відміну від білого фосфору червоний і чорний фосфор не розчиняються в сірковуглеці, вони не отруйні і не вогненебезпечні.

Фосфор хімічно активніший, ніж азот. Хімічна активність фосфору залежить від алотропічної модифікації, в якій він перебуває. Так, найактивніший білий фосфор, а найменш активний — чорний фосфор.

У рівняннях хімічних реакцій білий фосфор звичайно записують формулою P_4, яка відповідає складу його молекул. Червона і чорна модифікації фосфору звичайно записуються символом Р. Цей самий символ використовують, якщо модифікація невідома або може бути будь-якою.

1. Взаємодія з простими речовинами — неметалами. Фосфор може взаємодіяти з багатьма неметалами: киснем, сіркою, галогенами, з воднем фосфор не взаємодіє. Залежно від того, є фосфор у надлишку чи його не вистачає, утворюються сполуки фосфору (III) і фосфору (V), наприклад:

$$2P + 3Br_2 = 2PBr_3, \text{ або } 2P + 5Br_2 = 2PBr_5.$$

2. Взаємодія з металами. Під час нагрівання фосфору з металами утворюються фосфіди:

$$3Mg + 2P = Mg_3P_2.$$

Фосфіди деяких металів можуть розкладатися водою з утворенням газоподібного фосфіну PH_3:

$$Mg_3P_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2PH_3.$$

Фосфін PH_3 за хімічними властивостями подібний до аміаку NH_3.

3. Взаємодія з лугами. Під час нагрівання білого фосфору в розчині лугу він диспропорціонує:

$$\overset{0}{P_4} + 3NaOH + 3H_2O = \overset{-3}{P}H_3 + 3NaH_2\overset{+1}{P}O_2.$$

Добування. Фосфор у промисловості добувають з фосфату кальцію $Ca_3(PO_4)_2$, який виділяють із фосфоритів і фторапатитів. Метод добування базується на реакції відновлення $Ca_3(PO_4)_2$ до фосфору.

Як відновник сполук фосфору використовують кокс (вуглець). Для зв'язування сполук кальцію в реакційну систему добавляють кварцовий пісок (SiO_2). Процес відбувається в електропечах (виробництво належить до електротермічного). Реакція відбувається за рівнянням:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C = 6CaSiO_3 + P_4 + 10CO.$$

Продукт реакції — білий фосфор. При наявності домішок технічний фосфор має жовте забарвлення, в промисловості його називають жовтим фосфором.

§ 8.7. КИСНЕВМІСНІ СПОЛУКИ ФОСФОРУ

Сполуки фосфору (III). Під час окислення фосфору при недостатній кількості кисню утворюється оксид фосфору (III):

$$4P + 3O_2 = 2P_2O_3.$$

Іноді формулу цього оксиду записують у вигляді P_2O_6, яка відповідає будові молекул однієї з модифікацій цієї речовини.

Оксид фосфору (III) — біла кристалічна речовина. *Отруйна.* У воді розчиняється з утворенням фосфористої кислоти:

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3.$$

Фосфориста кислота та її солі — фосфіти — є сильними відновниками.

Сполуки фосфору (V). Під час горіння у надлишку кисню фосфор утворює оксид P_2O_5:

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5.$$

Формулу цього оксиду іноді зображують у вигляді P_4O_{10}. Такий склад мають молекули однієї з модифікацій оксиду фосфору (V).

P_2O_5 — це біла кристалічна речовина. Енергійно взаємодіє з водою, що зумовлює його застосування як осушника. Під час взаємодії P_2O_5 з водою можуть утворюватись різні кислоти, наприклад метафосфорна HPO_3 й ортофосфорна H_3PO_4:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3;$$
$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4.$$

Ортофосфорна кислота — найпоширеніша з усіх кислот фосфору, звичайно її називають просто фосфорною кислотою.

Фосфорна кислота — тверда біла речовина, температура плавлення 42,4 °С. Змішується з водою у будь-яких співвідношеннях. У водних розчинах є трьохосновною кислотою середньої сили.

Середні солі фосфорної кислоти називають ортофосфатами, або фосфатами, наприклад K_3PO_4 — фосфат (ортофосфат) калію. Як трьохосновна кислота H_3PO_4 утворює два типи кислих солей, наприклад K_2HPO_4 — гідрофосфат калію і KH_2PO_4 — дигідрофосфат калію.

У промисловості ортофосфорну кислоту добувають двома методами. Перший метод полягає у взаємодії фосфату кальцію з сірчаною кислотою [на 1 моль $Ca_3(PO_4)_2$ беруть 3 моль H_2SO_4]:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4.$$

Сульфат кальцію, що утворився, випадає в осад, і його відфільтровують.

Другий метод, що дозволяє добути значно чистішу кислоту, ніж перший, полягає у використанні фосфору. Фосфор спалюють у кисні, продукт P_2O_5 розчиняють у воді.

Ортофосфорна кислота має велике народногосподарське значення. Вона використовується у виробництві мінеральних добрив, у харчовій промисловості та інших галузях.

Задачі

1. З 330 кг природного фосфориту добуто 196 кг фосфорної кислоти. Визначте масову частку $Ca_3(PO_4)_2$ у природному фосфориті. *Відповідь:* 93,9 %.

2. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow FePO_4.$$

§ 8.8. ФОСФОРНІ ДОБРИВА

Фосфор, так само як і азот, є важливим елементом для забезпечення росту і життєдіяльності рослин. Рослини поглинають фосфор з грунту, тому його запаси слід поповнювати, періодично вносячи фосфорні добрива. Фосфорні добрива виробляють з фосфату кальцію,

який входить до складу природних фторапатитів і фосфоритів.

Найпростіше фосфорне добриво — фосфоритне борошно є перемеленим фосфоритом $Ca_3(PO_4)_2$. Це добриво важкорозчинне, воно може засвоюватися рослинами тільки на кислих грунтах.

Дією сірчаної кислоти на фосфат кальцію добувають простий суперфосфат, основним компонентом якого є дигідрофосфат кальцію $Ca(H_2PO_4)_2$. Це розчинна речовина, що добре засвоюється рослинами. Метод добування простого суперфосфату базується на реакції

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4.$$

Крім основного компонента суперфосфат містить до 50 % сульфату кальцію, що є баластом. Для підвищення вмісту фосфору в добриві застосовують обробку фосфориту фосфорною кислотою:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2.$$

Добуте добриво називають подвійним суперфосфатом. Ще одне фосфорне добриво з високим вмістом фосфору — преципітат $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Висококонцентровані фосфорні добрива виготовляють на основі суперфосфорної кислоти — суміші поліфосфорних кислот: $H_4P_2O_7$, $H_5P_3O_{10}$, $H_6P_4O_{13}$ тощо. Ці кислоти утворюються під час нагрівання фосфорної кислоти H_3PO_4 у вакуумі.

Під час взаємодії поліфосфорних кислот з аміаком утворюються поліфосфати амонію, які використовуються я комплексні азотно-фосфорні добрива.

Разом з азотом фосфор входить до складу деяких інших комплексних добрив, наприклад амофосу $NH_4H_2PO_4$ і діамофосу $(NH_4)_2HPO_4$.

Задачі

1. Водний розчин, що містить 19,6 г фосфорної кислоти, нейтралізувати гідроксидом кальцію, маса якого дорівнює 18,5 г. Визначте масу преципітату, що утворився, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. *Відповідь:* 34,4 г.

2. Масова частка дигідрофосфату кальцію в суперфосфаті становить 35 %. Визначте масову частку оксиду фосфору (V) у цьому добриві. *Відповідь:* 21,2 %.

§ 8.9. МИШ'ЯК, СУРМА, ВІСМУТ

Поширення в природі. Вміст у земній корі миш'яку, сурми і вісмуту невеликий, масові частки цих елементів становлять відповідно $5 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-5}$ і $2 \cdot 10^{-5}$ %. Вони,

як правило, трапляються у природі в сполуках із сіркою: As_2S_3, Sb_2S_3 і Bi_2S_3.

Властивості. Миш'як утворює кілька алотропічних видозмін, найстійкішою є сірий, або металічний, миш'як — сріблясто-сіра кристалічна речовина з металічним блиском. Сурма — сріблясто-білий метал, а вісмут — сріблястий метал з червонуватим відтінком.

У ряду As — Sb—Bi відбувається посилення металічних і послаблення неметалічних властивостей. Так, миш'як є неметалом, сурма займає проміжне положення між металами і неметалами, хоча звичайно її відносять до металів; вісмут виявляє металічні властивості.

Під час взаємодії миш'яку, сурми і вісмуту з киснем при нагріванні утворюються оксиди із ступенем окислення елементів +3: As_2O_3 — кислотний оксид, Sb_2O_3 — амфотерний оксид, Bi_2O_3 — основний оксид.

Оксид миш'яку (III) розчиняється у воді з утворенням миш'яковистої кислоти:

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3.$$

Оксиди Sb_2O_3 і Bi_2O_3 у воді не розчиняються.

Крім названих оксидів миш'як, сурма і вісмут утворюють оксиди із ступенем окислення +5. Оксид миш'яку (V) As_2O_5 виявляє кислотні властивості. Він розчиняється у воді з утворенням миш'якової кислоти:

$$As_2O_5 + H_2O = H_4AsO_4.$$

Оксиди сурми (V) і особливо вісмуту (V) — малостійкі. Сполуки миш'яку, сурми і вісмуту із ступенем окислення +5 виявляють окислювальні властивості. Сильними окислювачами є вісмутати, наприклад вісмутат натрію $NaBiO_3$:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5\overset{+5}{Bi}O_3 + 16HNO_3 =$$
$$= 2HMnO_4 + 5\overset{+3}{Bi}(NO_3)_3 + 5NaNO_3 + 7H_2O.$$

При відновленні сполук вісмуту (V) утворюються більш стійкі сполуки вісмуту (III), наприклад солі $Bi(NO_3)_2$, оксосолі $BiONO_3$.

Добування і застосування. Миш'як, сурму і вісмут добувають, піддаючи випалюванню сульфіди і відновлюючи оксиди, що утворились, вугіллям, наприклад:

$$2As_2S_3 + 9O_2 = 2As_2O_3 + 6SO_2;$$
$$As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO.$$

Вісмут, як правило, виділяють як побічний продукт при переробці свинцевих руд.

Миш'як, сурму і вісмут використовують для виробництва сплавів. Так, металічна сурма входить до складу сплавів із свинцем і оловом, що використовується у друкарській справі та у виробництві підшипників. Вісмут застосовують для добування легкоплавких сплавів, сплавів з магнітними властивостями. Деякі сполуки миш'яку, сурми і вісмуту мають напівпровідникові властивості, їх використовують в електронній техніці.

Сполуки сурми, вісмуту й особливо миш'яку — *отруйні*. Деякі сполуки миш'яку використовують як пестициди — речовини, що застосовуються для захисту сільськогосподарських рослин. Кальцієві і натрієві солі кислот миш'яку є інсектицидами (різновидом пестицидів), що використовуються для боротьби з шкідливими комахами.

§ 8.10. ОСОБЛИВОСТІ ЗМІНИ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ V ГРУПИ. НЕМЕТАЛИ І МЕТАЛИ

Вивчення властивостей елементів головної підгрупи V групи періодичної системи Д. І. Менделєєва та їхніх сполук показує, що одні з них виявляють неметалічні властивості, інші — металічні. Азот — типовий неметал, він утворює просту речовину, що складається з молекул N_2 і є газом. Фосфор — неметал, його тверді алотропічні видозміни складаються з молекул P_4 або P_x. Вони крихкі, неелектропровідні. Наступний елемент — миш'як також належить до неметалів, однак його найстійкіша модифікація — сірий миш'як має металічний блиск і виявляє деяку електропровідність. Сурма належить до металів, однак за певних умов можна добути неметалічну модифікацію сурми. Під час взаємодії з азотною кислотою сурма окислюється до кислоти, що характерніше для неметалів:

$$3Sb + 5HNO_3 = 3HSbO_3 + 5NO + H_2O.$$

Вісмут — типовіший метал, ніж сурма. Він окислюється азотною кислотою до солей вісмуту (III):

$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO + 2H_2O.$$

Отже, в межах групи зверху вниз посилюються металічні властивості елементів і послаблюються неметалічні.

Усі хімічні елементи залежно від властивостей простих речовин, які вони утворюють, прийнято поділяти на метали і неметали. Звичайно до неметалів відносять 22 елементи: водень, благородні гази (He, Ne, Ar, Kr, Xe і Rn), галогени (F, Cl, Br, I, At), кисень, сірку, селен, телур, азот, фосфор, миш'як, вуглець, кремній, бор. Решта елементів належать до металів.

Розглянемо коротко основні особливості властивостей неметалів і металів.

1. Фізичні властивості простих речовин. Для простих речовин — неметалів характерна різноманітність зовнішніх ознак. За звичайних умов вони можуть бути газами (водень, кисень, гелій, хлор), рідинами (бром), твердими речовинами (вуглець, сірка, фосфор). Більшість металів за звичайних умов — тверді кристалічні речовини (за винятком ртуті — рідини) з характерним металічним блиском.

Характерними властивостями неметалів є низькі електро- і теплопровідність. Неметали, що перебувають у твердому стані, як правило, крихкі. Для металів характерні високі електро- і теплопровідність, пластичність. Детальніше властивості металів розглянуто у розд. 10.

2. Будова простих речовин. Елементи-неметали утворюють прості речовини, молекули яких можуть бути одноатомними (He, Ne та інші благородні гази), двохатомними (H_2, O_2, Cl_2), багатоатомними (O_3, P_4, S_8), полімерними (S_x, P_x). У вузлах кристалічних решіток багатьох твердих неметалів знаходяться не атоми, а молекули. Лише деякі неметали, наприклад вуглець, кремній, не утворюють молекул, а кристалізуються в атомній кристалічній решітці (у вузлах решітки знаходяться атоми цих елементів).

Метали в кристалічному стані утворюють металічну кристалічну решітку, у вузлах якої перебувають атоми металу, а електрони металу (валентні) мають підвищену рухливість і можуть вільно переміщуватись у межах кристала.

3. Електронна будова атомів. Атоми неметалічних елементів містять велике число електронів (4—8) на останньому енергетичному рівні. Лише в атомів водню і гелію (1-й період) на останньому енергетичному рівні перебуває відповідно 1 і 2 електрони, в атомі бору (2-й період) — 3 електрони. Відповідно до електронної будови атоми неметалів, вступаючи в хімічну взаємодію, намагаються добудувати електронну систему останнього рівня до

8 електронів (водень — до двох), тобто атоми неметалів легше приєднують електрони, ніж віддають їх. Тому для елементів-неметалів характерні великі значення енергій іонізації.

Навпаки, у більшості елементів-металів на останніх енергетичних рівнях атомів перебувають 1—3 електрони, для них властиві реакції, що супроводжуються віддаванням електронів атомами. Детальніше про електронну будову атомів металів див. § 10.1.

4. Положення неметалів і металів у періодичній системі. У періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва неметали і метали займають певні області. Їх розміщення подано в табл. 8.3 (великі періоди в таблиці записані в один рядок, як у довгоперіодному варіанті системи); область, яку займають неметали, заштрихована. Як видно з табл. 8.3, всі неметали розміщені у правій частині системи над діагоналлю алюміній (Al) — полоній (Po):

H							(H)	He
Li	Be			B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg			Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti ··· Zn	Ca	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr ··· Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La–Lu	Hf ··· Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac–Lr	Ku···					

При переході від одного елемента до іншого у підгрупі або періоді періодичної системи Д. І. Менделєєва простежується плавна зміна металічних і неметалічних властивостей. Ця закономірність була продемонстрована вище на прикладі порівнювання властивостей простих речовин елементів головної підгрупи V групи: N, P, As, Sb, Bi. Закономірну зміну ступеня металічності можна спостерігати і в межах періоду. Наприклад, у третьому періоді (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar) натрій — типовий метал, магній і алюміній — метали, кремній — неметал, однак за зовнішнім виглядом і деякими властивостями він нагадує метали, а фосфор, сірка, хлор і аргон — типові неметали. Отже, у періоді зліва направо відбувається посилення неметалічних властивостей елементів і послаблення металічних властивостей.

Слід мати на увазі, що уявлення про метали і неметали умовне. Деякі хімічні елементи (германій, сурма тощо) виявляють властивості, за якими їх можна віднести як до металів, так і до неметалів. Крім того, сучасна техніка дозволяє створювати такі екстремальні умови, за яких речовини, у тому числі й прості, можуть різко змінювати свої властивості. Наприклад, типовий неметал водень при надвисоких тисках може перейти у металоподібний стан і виявляти таку характерну властивість металів, як електропровідність. Типовий метал — натрій можна перевести у пароподібний стан, у якому він існуватиме в атомарному стані або у вигляді молекул N_2, що характерно для неметалів.

Розділ 9

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ IV ГРУПИ

Головну підгрупу IV групи періодичної системи Д. І. Менделєєва складають вуглець C, кремній Si, германій Ge, олово Sn і свинець Pb.

Електронна будова. Електронні конфігурації зовнішніх шарів атомів елементів цієї підгрупи в основному і збудженому стані мають вигляд:

У атомів цих елементів на останньому енергетичному рівні є вільна *p*-орбіталь, тому один s-електрон останнього енергетичного рівня може переходити на цю *p*-орбіталь (збуджений стан атома). Відповідно до такої електронної будови атомів елементи головної підгрупи IV групи виявляють у сполуках ступені окислення —4, +2 і +4.

Загальна характеристика елементів головної підгрупи IV групи наведена в табл. 9.1.

§ 9.1. ВУГЛЕЦЬ І ВУГЛЕЦЕВІ МАТЕРІАЛИ

Поширення в природі. Масова частка вуглецю у земній корі становить 0,1 %. Він трапляється у природі у вільному стані (алмаз, графіт). У вигляді простої речовини і сполук вуглець входить до складу багатьох природних речовин: бурого і кам'яного вугілля, сланців, торфу, нафти,

Таблиця 9.1. **Елементи головної підгрупи IV групи**

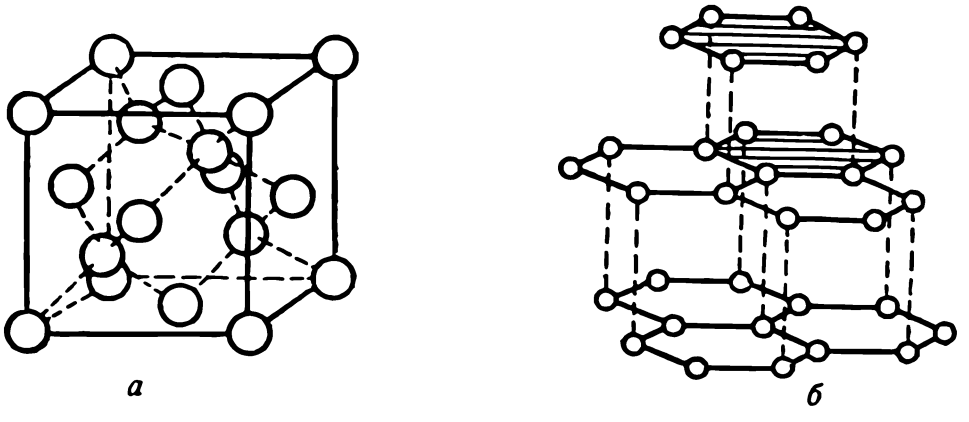
Показник	C	Si	Ge	Sn	Pb
Порядковий номер	6	14	32	50	82
Відносна атомна маса	12,011	28,0855	72,59	118,710	207,2
Природні ізотопи	^{12}C, ^{13}C	^{28}Si, ^{29}Si, ^{30}Si	^{70}Ge, ^{72}Ge, ^{73}Ge, ^{74}Ge, ^{76}Ge	10 ізотопів	^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb
Електрони останнього енергетичного рівня	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Характерні ступені окислення	−4, +2, +4	−4, +2, +4	−4, +2, +4	−4, +2, +4	−4, +2, +4

гірських порід і мінералів, наприклад вапняку $CaCO_3$, сидериту $FeCO_3$. Вуглець міститься в атмосферному повітрі у вигляді оксиду CO_2 (масова частка 0,012 %).

Властивості. Вуглець утворює три алотропічні видозміни: алмаз, графіт і карбін.

Алмаз — безбарвна кристалічна речовина. Його властивості визначаються будовою кристала, зображеною на рис. 9.1,*а*. Кристалічна решітка алмазу побудована так, що кожен атом вуглецю знаходиться в центрі тетраедра, вершини якого утворюють чотири найближче розміщених атоми. Кожний атом сполучений з чотирма сусідніми атомами міцними рівноцінними ковалентними зв'язками. Така структура алмазу зумовлює його високу твердість. Алмаз практично не проводить електричний струм.

Графіт — кристалічна речовина сірого кольору з металічним блиском. Структура графіту подана на рис. 9.1,*б*.



а *б*

Рис. 9.1. Кристалічна решітка:
а — алмазу; *б* — графіту

Її можна назвати шаруватою: кристал складається з кількох шарів вуглецевих макромолекул. У межах одного шару кожний атом вуглецю утворює три хімічних зв'язки з трьома сусідніми атомами. Четвертий електрон останнього енергетичного рівня кожного атома вуглецю, що не бере участі в утворенні хімічних зв'язків у площині, утворює зв'язки між шарами у графіті. Цей електрон має досить велику рухливість, тому графіт, на відміну від алмазу, виявляє високу електропровідність.

У графіті зв'язки всередині шарів досить міцні, а між шарами — слабкі. Тому графіт легко розшаровується.

К а р б і н — речовина чорного кольору, що складається з довгих ланцюжків вуглецю —C≡C—C≡C—C≡C—; виявляє властивості напівпровідника.

Крім розглянутих вище основних алотропічних видозмін вуглець існує ще в кількох формах. Це так звані вуглецеві матеріали. До них належать вугілля (кокс, деревне вугілля), технічний вуглець (сажа), скловуглець.

В у г і л л я — речовина чорного кольору, що містить вуглець у вигляді подрібненого графіту. Вугілля утворюється при термічному розкладанні сполук, що містять вуглець. Наприклад, при термічній обробці без доступу повітря природного кам'яного вугілля утворюється к о к с — різновид вугілля. Масова частка вуглецю у коксі становить 96—98 %. Під час нагрівання деревини при недостатній кількості кисню утворюється д е р е в н е в у г і л л я.

При термічному розкладанні багатьох вуглецьвмісних речовин, наприклад природного газу, утворюється с а ж а — тонкодисперсний чорний порошок, що також складається з сильно подрібненого графіту.

С к л о в у г л е ц ь — твердий матеріал. У його структурі без певного порядку сполучені структурні залишки алмазу, графіту і карбіну. Він має ряд цінних властивостей: малу густину, високу механічну міцність, тугоплавкість, хорошу електричну провідність.

Вуглець виявляє невисоку хімічну активність: більшість реакцій за його участю відбувається лише при високій температурі.

1. В з а є м о д і я з н е м е т а л а м и. Вуглець горить на повітрі. Продукт реакції залежить від кількості кисню, при його надлишку утворюється CO_2, при недостатній кількості — CO:

$$C + O_2 = CO_2; \quad 2C + O_2 = 2CO.$$

Під час нагрівання вуглець сполучається з воднем і сіркою:

$$C + 2H_2 = \underset{\text{Метан}}{CH_4}; \quad C + 2S = \underset{\text{Сірковуглець}}{CS_2}.$$

З галогенів вуглець безпосередньо реагує лише з фтором. Реакція з азотом відбувається при високих температурах:

$$2C + N_2 = \underset{\text{Диціан}}{(CN)_2}.$$

З азотом і воднем вуглець утворює ціановодень HCN, який називають також ціановодневою, або синильною, кислотою. Цю кислоту можна добути під час взаємодії оксиду вуглецю (II) з аміаком:

$$CO + NH_3 = HCN + H_2O.$$

Ціановоднева кислота існує у вільному стані і в розчинах. Вона виявляє властивості слабкої кислоти, дисоціюючи на іони:

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-.$$

Солі ціановодневої кислоти називаються ціанідами, наприклад KCN — ціанід калію. Синильна кислота та її солі *дуже отруйні.*

З азотом, сіркою та воднем вуглець утворює тіоціанову кислоту HNCS. Її солі — тіоціанати, наприклад KNCS — тіоціанат калію.

2. Взаємодія з металами. З металами під час нагрівання вуглець утворює карбіди, наприклад карбіди алюмінію і кальцію:

$$4Al + 3C = Al_4C_3; \quad Ca + 2C = CaC_2.$$

Карбіди — тверді і тугоплавкі речовини.

3. Відновна здатність вуглецю реалізується в реакціях добування деяких металів. Вуглець взаємодіє з оксидами металів, наприклад:

$$C + SnO = Sn + CO.$$

Такий метод добування металів називається карботермією.

Застосування. Матеріали, що містять вуглець, широко застосовуються в народному господарстві. Значні кількості коксу використовуються у виробництві чавуну. При цьому кокс служить паливом, відновником залізної руди і розпушувачем сировини. Деревне вугілля використо-

вують як відновник при добуванні кремнію, для виробництва активованого вугілля (див. § 9.2). Вугілля різних видів застосовується для добування металів і карбідів.

Сажу застосовують як наповнювач при виробництві гуми і деяких пластмас. Вона використовується як барвник у виробництві друкарської фарби, копіювального паперу та інших виробів.

З графіту, що виявляє електропровідність, виготовляють електроди та нагрівні елементи. Графіт використовують у виробництві пластмас, мастил, стержнів олівців. Він є сповільнювачем нейтронів у ядерних реакторах.

Алмази, що трапляються у природі, належать до дорогоцінних каменів. Шліфовані й огранені алмази називають діамантами. З них виготовляють ювелірні вироби. Для промислових цілей використовують штучні алмази, які добувають з графіту при високому тиску та іншими способами. Штучні алмази, що мають велику твердість, застосовуються для виготовлення різального і шліфувального інструменту.

Останнім часом все більше промислове застосування має скловуглець. Він використовується для виготовлення електродів, а також виробів, що мають велику міцність, але при цьому легкі. Такі вироби насамперед необхідні в авіа- і приладобудуванні.

§ 9.2. АДСОРБЦІЯ НА ВУГІЛЛІ ТА ІНШИХ МАТЕРІАЛАХ

Вугілля має цікаву властивість: воно здатне поглинати з рідин або газів деякі речовини, ніби вбираючи їх в себе. Наприклад, якщо в склянку з водою, підфарбованою краплею чорнила, внести трохи вугільного порошку, то після перемішування забарвлення зникне: барвник поглинається вугіллям. При цьому часточки барвника збираються на поверхні вугілля. Таке явище дістало назву *адсорбції*. Воно вперше було виявлене наприкінці XVIII ст. російським ученим Т. Є. Ловицем.

Адсорбція — це концентрування різних речовин на поверхні поділу двох систем (тверда речовина — рідина, тверда речовина — газ, рідина — газ, рідина — рідина). Речовина, що утримує на своїй поверхні часточки, називається *адсорбентом*. Речовини, що адсорбуються, є *адсорбатами*. Адсорбція може супроводжуватись хімічною реакцією між адсорбентом і адсорбатом. Такий процес називається *хемосорбцією*.

Найкращу адсорбційну здатність, тобто здатність поглинати речовини, мають поруваті матеріали, наприклад деревне вугілля. У цій поруватій речовині багато різних пор, каналів, тому загальна поверхня навіть невеликого шматочка вугілля велика. Для збільшення адсорбційної здатності вугілля активують: нагрівають з водяною парою, яка очищає всі пори. Таким самим способом можна провести і регенерацію вугілля, на якому адсорбувались якісь речовини.

Активне вугілля, яке добувають з деревного вугілля, має широке застосування. Його використовують для очищення багатьох продуктів, наприклад цукру, у протигазах для поглинання з повітря пари отруйних речовин, у медицині для видалення з організму отрут.

Підвищену адсорбційну здатність мають також активний оксид алюмінію Al_2O_3, силікагель (кремнієві кислоти складу $xSiO_2 \cdot yH_2O$), цеоліти (речовини приблизного складу $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$).

§ 9.3. КИСНЕВІ СПОЛУКИ ВУГЛЕЦЮ

Оксид вуглецю (II), або монооксид вуглецю, CO — безбарвний газ без запаху. *Дуже отруйний.* Цим зумовлена його поширена назва — чадний газ. Він виділяється при згорянні різного палива (дров, вугілля, природного газу, бензину) при недостатній кількості кисню.

Оксид вуглецю (II) горить у кисні і на повітрі з виділенням великої кількості теплоти:

$$2CO + O_2 = 2CO_2.$$

На цьому засноване його використання як палива. Так, він входить до складу деяких газових горючих сумішей: генераторного газу (CO в суміші з азотом) і водяного газу (CO в суміші з воднем).

Оксид вуглецю (II) є сильним відновником, тому у промисловості його використовують для відновлення залізних руд:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2.$$

Цікавою властивістю CO є його здатність взаємодіяти з деякими металами, утворюючи карбоніли, наприклад тетракарбоніл нікелю:

$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4.$$

Карбоніли застосовуються для добування металів високої чистоти.

Оксид вуглецю (II) є несолетворним (індиферентним) оксидом, він не взаємодіє ні з кислотами, ні з лугами за звичайних умов. У промисловості CO добувають, пропускаючи оксид вуглецю (IV) CO_2 над вугіллям при нагріванні:

$$CO_2 + C = 2CO.$$

Оксид вуглецю (IV), або діоксид вуглецю, CO_2 — безбарвний газ. Він відомий також під назвою вуглекислий газ. При зниженій температурі або підвищеному тиску CO_2 легко переходить у рідкий і твердий стан. Твердий оксид вуглецю (IV) називається сухим льодом. У великих кількостях оксид вуглецю (IV) шкідливий для людини і тварин, може викликати ядуху.

Цей газ не підтримує горіння: запалена скалка, внесена у вуглекислий газ, гасне. Це явище звичайно використовують для виявлення CO_2.

Оксид вуглецю (IV) розчиняється у воді з утворенням вугільної кислоти:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3.$$

Оксид вуглецю (IV) — кислотний оксид, тому для нього характерні реакції з основними оксидами й основами з утворенням солей вугільної кислоти:

$$CO_2 + BaO = BaCO_3;$$
$$CO_2 + 2KOH = K_2CO_3 + H_2O;$$
$$CO_2 + KOH = KHCO_3.$$

Остання реакція відбувається при надлишку CO_2.

У промисловості оксид вуглецю (IV) добувають під час спалювання вугілля або при прожарюванні вапняку:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

У лабораторії CO_2 добувають дією кислот на солі вугільної кислоти H_2CO_3:

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Оксид вуглецю (IV) використовується у виробництві соди, цукру, для виготовлення газованих напоїв, заповнення вогнегасників. Твердий CO_2 застосовується як охолодний агент.

Вугільна кислота. Вугільна кислота H_2CO_3 утворюється при розчиненні у воді оксиду вуглецю (IV). Ця кислота

існує тільки у водному розчині. Вугільна кислота належить до слабких кислот, дисоціація її на іони, особливо за другим ступенем, відбувається незначною мірою:

$$\text{I ступінь } H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-;$$
$$\text{II ступінь } HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}.$$

Вугільна кислота виявляє типові властивості кислот: у розчинах взаємодіє з лугами і багатьма солями, наприклад:

$$H_2CO_3 + 2NaOH = Na_2CO_3 + 2H_2O;$$
$$H_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3\downarrow + 2HCl.$$

Солі вугільної кислоти. Як двохосновна кислота H_2CO_3 утворює два типи солей: середні солі — карбонати і кислі солі — гідрокарбонати.

Карбонати — білі кристалічні речовини. Більшість з них мало розчинні у воді, лише деякі, наприклад карбонати натрію, калію та амонію, добре розчиняються у воді. Розчини карбонатів мають лужну реакцію (забарвлюють індикатор фенолфталеїн у малиновий колір) внаслідок гідролізу:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-.$$

Під дією кислот на карбонати та їхні розчини відбувається виділення оксиду вуглецю (IV), що викликає спінювання розчину:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Як зазначалось вище, карбонати утворюються під час взаємодії оксиду вуглецю (IV) з основними оксидами або при пропусканні CO_2 крізь розчини солей або лугів:

$$CO_2 + BaCl_2 + H_2O = BaCO_3\downarrow + 2HCl;$$
$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O.$$

Остання реакція використовується для виявлення оксиду вуглецю (IV) і карбонат-іонів: на зразок, який аналізують (тверду речовину або розчин), що містить CO_3^{2-}, діють кислотою (див. реакцію вище); CO_2, що виділяється, пропускають крізь вапняну воду [насичений розчин $Ca(OH)_2$] і внаслідок осадження малорозчинного карбонату кальцію розчин каламутніє.

На відміну від карбонатів усі гідрокарбонати добре розчиняються у воді. Як уже зазначалось, гідрокарбонати утворюються під час взаємодії у розчинах основ з надлишком CO_2.

Багато карбонатів мають важливе практичне значення. Кристалогідрат карбонату натрію $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, або сода, і кальцинована сода Na_2CO_3, що утворюється при прожарюванні соди, застосовуються у виробництві скла, мила і мийних засобів, барвників, для обробки руд при добуванні деяких металів.

Гідрокарбонат натрію, або питна сода, $NaHCO_3$ широко застосовується у харчовій промисловості, медицині, побуті. Питна сода входить до складу препаратів для вогнегасників.

Карбонат калію, або поташ, K_2CO_3 застосовують у виробництві скла, мила, у фотографії. Карбонат кальцію $CaCO_3$ є основним компонентом природних матеріалів: вапняку, крейди і мармуру. Ці речовини використовуються у будівництві. Вапняк вносять у грунт для зниження його кислотності і поліпшення структури.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

$$MgCl_2 \rightarrow MgCO_3 \rightarrow Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3 \rightarrow CO_2 \rightarrow H_2CO_3.$$

2. При спалюванні 187,5 г вугілля утворився оксид вуглецю (IV) об'ємом за нормальних умов 336 л. Визначте масову частку вуглецю у вугіллі. *Відповідь:* 96 %.

3. При обробці 59,7 г суміші карбонатів кальцію і барію хлороводневою кислотою, взятою з надлишком, виділилось 11,2 л газу (за нормальних умов). Визначте масові частки карбонатів у вихідній суміші. *Відповідь:* 67 % $CaCO_3$ і 33 % $BaCO_3$.

§ 9.4. КРУГООБІГ ВУГЛЕЦЮ В ПРИРОДІ

Природні сполуки, до складу яких входить вуглець, постійно зазнають змін, внаслідок яких відбувається кругообіг вуглецю.

Головна роль у кругообігу вуглецю належить оксиду вуглецю (IV), що входить до складу атмосфери Землі. Цей газ надходить в атмосферу внаслідок багатьох процесів: вулканічної діяльності, згоряння палива, розкладання вапняку, дихання людей, тварин і рослин, бродіння, гниття. З повітря CO_2 у значних кількостях поглинається рослинами — наземними і рослинним планктоном Світового океану, цей процес поглинання CO_2 відбувається на світлі.

З рослин, що служать їжею тваринам, вуглець переходить у тваринні організми. Тварини виділяють вуглець

у вигляді вуглекислого газу при диханні. Частково відбувається утворення кам'яного вугілля, нафти і природного газу з рослинних і тваринних решток. Горючі копалини використовуються як паливо, при його згорянні CO_2 знову переходить в атмосферу.

Вуглекислий газ з атмосфери поглинається також водою Світового океану і взаємодіє з гірськими породами при їх руйнуванні, внаслідок цього утворюються вапняки, доломіти та інші карбонати.

Така різноманітність процесів забезпечує постійний кругообіг вуглецю в природі.

Задачі

1. Складіть схему кругообігу вуглецю в природі.
2. Напишіть рівняння реакцій, що відбуваються в природних умовах і є джерелами оксиду вуглецю (IV), а також реакцій, в ході яких CO_2 поглинається природними об'єктами.

§ 9.5. КРЕМНІЙ

Поширення в природі. Кремній — другий хімічний елемент після кисню за поширеністю на Землі, його масова частка у земній корі становить 27,6 %. Найпоширенішою кремнієвмісною речовиною є оксид кремнію (IV) (кремнезем) SiO_2. У природі вона трапляється у вигляді мінералу кварцу і багатьох його різновидів (кварцовий пісок, гірський кришталь, кремінь, яшма, агат, опал тощо). Кремнезем — основний компонент будь-якого піску.

Багато кремнію у земній корі міститься у вигляді силікатів (солей кремнієвих кислот) та алюмосилікатів. До природних силікатів належать мінерали азбест і тальк. Багато природних мінералів є алюмосилікатами. Це польовий шпат, каолін, слюда, нефелін.

У природі алюмосилікати трапляються окремо і в суміші. Так, гірська порода — граніт є сумішшю кристалів польових шпатів, слюди і кварцу. Чистий каолін — це біла глина, а каолін з домішками сполук заліза — звичайна глина.

Властивості. Кремній — кристалічна речовина темно-сірого кольору з металічним блиском. Він утворює одну стійку алотропічну модифікацію, структура якої аналогічна структурі алмазу (див. рис. 9.1). На відміну від алмазу кремній є напівпровідником. Це пояснюється тим, що деякі ковалентні зв'язки між атомами досить легко руйнуються, що зумовлює деяку рухливість електронів у кристалі.

За хімічними властивостями кремній є неметалом, хоча може виявляти окремі властивості металів.

1. Взаємодія з неметалами. Кремній досить інертний. За звичайних умов він взаємодіє тільки з фтором:

$$Si + 2F_2 = SiF_4.$$

2. Взаємодія з металами. Під час нагрівання з металами кремній утворює силіциди, наприклад силіцид магнію:

$$Si + 2Mg = Mg_2Si.$$

Деякі силіциди розкладаються кислотами, при цьому виділяється газ силан SiH_4 і утворюється сіль металу:

$$Mg_2Si + 2H_2SO_4 = SiH_4 + 2MgSO_4.$$

3. Взаємодія з лугами і кислотами. Кремній розчиняється в концентрованих розчинах лугів з утворенням солей кремнієвої кислоти і водню:

$$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_2 + 2H_2.$$

Кислоти, крім HF і суміші азотної з фтороводневою кислотою, на кремній не діють.

4. Окислення. Кремній може горіти у кисні, утворюючи оксид кремнію (IV), або кремнезем SiO_2:

$$Si + O_2 = SiO_2.$$

Оксид кремнію (IV) — це безбарвна кристалічна речовина. Він не розчиняється у воді і не взаємодіє з нею.

SiO_2 — кислотний оксид. Це хімічно інертна речовина. З лугами взаємодіє тільки при сплавлянні або кип'ятінні з концентрованими розчинами:

$$SiO_2 + 2KOH = K_2SiO_3 + H_2O.$$

Може бути сплавленим з основними оксидами і карбонатами, наприклад із содою:

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2.$$

Кремнезем у вигляді кварцового піску використовується у виробництві звичайного і кварцового скла, цементу, кераміки, фарфору та інших матеріалів. З деяких різновидів кремнезему (яшми, агату, опалу) виготовляють ювелірні вироби.

Кремнієва кислота H_2SiO_3 належить до слабких двохосновних кислот (слабкіша, ніж вугільна кислота). У воді розчиняється мало, дисоціюючи незначною мірою:

$$H_2SiO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSiO_3^-.$$

Кремнієву кислоту не можна добути за реакцією оксиду з водою. Її добувають дією кислот на розчини калієвої або натрієвої солі кремнієвої кислоти:

$$K_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2KCl.$$

H_2SiO_3 — найпростіша серед різноманітних полікремнієвих кислот, склад яких звичайно подають формулою $xSiO_2 \cdot yH_2O$. Як правило, кремнієва кислота — це суміш різних полікремнієвих кислот.

При висиханні кремнієвих кислот утворюється силікагель — високопорувата речовина, що є ефективним адсорбентом. Її використовують як поглинач газів і водяної пари, для очищення води, розчинів, масел від різних домішок.

Силікати — солі кремнієвої кислоти, наприклад Na_2SiO_3 — силікат натрію, $CaSiO_3$ — силікат кальцію. Існують і складніші силікати, наприклад $Ca_3Si_2O_7$ — піросилікат кальцію, Ca_2SiO_4 — ортосилікат кальцію. Склад таких силікатів можна подати загальною формулою $xMeO \cdot ySiO_2$, де MeO формула оксиду металу Me. Ці силікати є солями полікремнієвих кислот.

До природних силікатів належать азбест $3MgO \times \times 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ і тальк $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$.

Силікат натрію Na_2SiO_3 (точніше, $xNa_2O \cdot ySiO_2$) — добре розчинна у воді сполука. Її називають також розчинним склом. У промисловості його добувають, сплавляючи кварцовий пісок із содою. Силікат натрію використовують у виробництві скла. Його водний розчин, що містить різні добавки (рідке скло), застосовують для виготовлення вогнетривких цементних розчинів і бетонів, у виробництві тепло- і звукоізоляторів, паперу, картону, мила, мийних засобів, силікатних фарб і клеїв.

Силікат калію K_2SiO_3 (точніше, $xK_2O \cdot ySiO_2$) за властивостями подібний до силікату натрію. Він застосовується у виробництві скла і кераміки.

Силікат кальцію $CaSiO_3$ (точніше, $xCaO \cdot ySiO_2$) застосовується у виробництві вогнетривких матеріалів, кераміки, фарфору.

Найпоширеніші складні силікати, що містять алюміній,— алюмосилікати. В основному це природні мінерали: польовий шпат калієвий $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ і натрієвий $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$; каолін $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, слюда $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$, нефелін $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Алюмосилікати використовуються у виробництві важливих силікатних матеріалів — скла, кераміки, цементу, а також як адсорбенти (цеоліти).

Задачі

1. Назвіть речовину *X* і напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

$$SiO_2 \rightarrow X \rightarrow H_2SiO_3.$$

2. Визначте масову частку кремнію у глині, що містить каолін $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (масова частка 90 %), та інших речовин, у яких кремнію немає. *Відповідь:* 19,5 %.

§ 9.6. СКЛО, КЕРАМІКА, ЦЕМЕНТ

З природних кремнієвмісних матеріалів добувають скло, кераміку і цемент.

Скло. Скло — це твердий прозорий матеріал. Найпоширеніше силікатне скло, основним компонентом якого є оксид кремнію (IV) SiO_2.

Звичайне віконне скло — це складна система, що містить Na_2O, CaO, SiO_2 і різні добавки (Al_2O_3, MgO тощо). Іноді звичайному склу приписують формулу $Na_2O \cdot CaO \times \times 6SiO_2$, однак ця формула лише приблизно відображує склад скла.

Роль добавок велика, вони надають склу особливих властивостей. Так, MgO підвищує хімічну стійкість і механічну міцність скла; Al_2O_3 збільшує термічну і хімічну стійкість, твердість і міцність, поліпшує однорідність скла, B_2O_3 збільшує термостійкість скла і поліпшує його оптичні властивості. Для добування спеціального оптичного скла в шихту добавляють оксид германію (IV) GeO_2 і оксид титану (IV) TiO_2. Спеціальні добавки забезпечують забарвлення скла: Mn_2O_3 надає склу фіолетового забарвлення, CoO — синього, Cr_2O_3 або Fe_3O_4 — зеленого, CuO — голубого, CdS — жовтого.

Для добування скла складають ш и х т у — суміш соди Na_2CO_3 (іноді сульфату натрію з вугіллям), вапняку $CaCO_3$, кварцового піску, що містить 97—99,8 % SiO_2, і різних добавок. Шихту вміщують у спеціальні печі і сплавляють, поступово підвищуючи температуру до 1400—1500 °С. У процесі варіння скла відбуваються реакції:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2;$$
$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2;$$
$$Na_2SiO_3 + CaSiO_3 + 4SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2.$$

Після того як шихта перетвориться на однорідну скломасу, її трохи охолоджують (до температури 1000—1300 °С) і використовують для виготовлення різних виробів.

Змінюючи склад шихти і вводячи в неї різні добавки, добувають матеріали з заданими властивостями. Якщо замість соди в шихту вводять поташ K_2CO_3, дістають високоякісне тугоплавке скло, з якого виготовляють хімічний посуд й оптичне скло. З шихти, що містить поташ, кремнезем і PbO, добувають кришталь і штучні коштовні камені.

Особливий вид скла — кварцове скло — це склоподібна форма чистого кремнезему SiO_2. Це скло зовсім нечутливе до різких коливань температури, має цінні оптичні властивості. Його виробництво складніше, ніж звичайного скла, оскільки для його добування потрібні вищі температури (1750—1900 °С).

Скло широко використовується в народному господарстві. З нього виготовляють труби, тару, художні вироби, деталі оптичних приладів, хімічний і побутовий посуд. На основі скла виробляють скловолокно і склопластики — різновиди волокон і пластмас, в яких наповнювачем є скло. Із скловолокна виготовляють скловату, скляну повсть, які є хорошими теплоізоляторами. Із склопластиків важливе практичне значення має склотекстоліт. Це цінний конструкційний матеріал, що використовується в машинобудуванні і в електротехніці як ізолятор.

Звичайне скло — це аморфна речовина. Однак процес тверднення скломаси можна проводити за таких умов, за яких відбуватиметься її кристалізація. Кристалічна скломаса називається ситалом. Порівняно із склом ситали набагато міцніші, хімічно і термічно стійкіші. Вони використовуються для виготовлення апаратури хімічних виробництв, різних деталей машин і механізмів, труб електроізоляторів. Ситали, добуті з добавками відходів металургійних виробництв — шлаків, використовують у будівництві як облицьовувальний матеріал.

Кераміка. Матеріали, що утворюються при спіканні порошків неорганічних речовин, називають керамікою. Найбільш поширена кераміка, що складається з різних оксидів, у тому числі й оксиду кремнію (IV) SiO_2. Важливою сировиною для добування керамічних виробів є також глина. Серед керамічних виробів найбільше значення мають фарфор і фаянс.

Фарфор — білий матеріал, що складається в основному з SiO_2, Al_2O_3 і K_2O. Він має малу поруватість, тому водо- і газонепроникний. Має досить високу механічну міцність і термостійкість, електроізоляційні властивості. З фарфору виготовляють санітарно-технічні вироби, електроізолятори, предмети побуту і художні вироби.

Фаянс — керамічний матеріал, подібний до фарфору, вкритий тонкою скловидною плівкою — глазур'ю. Містить такі самі компоненти, як і фарфор, але в інших співвідношеннях. З фаянсу виготовляють облицьовувальні плитки, посуд, художні вироби.

Велика група спеціальних керамічних виробів використовується в будівництві. З кераміки виготовляють порожнисту цеглу, панелі для стін, плитку для підлоги, черепицю, труби.

Деякі керамічні матеріали стійкі проти дії високих температур, з них виготовляють вогнетривкі вироби.

Цемент. Цемент — сірий порошок, що складається з силікатів кальцію й алюмінію, який при змішуванні з водою швидко висихає і твердне, перетворюючись на каменеподібну масу.

Сировиною для добування цементу служить вапняк, глина та інші речовини. Сировину завантажують у похилу піч, що обертається. Під час обертання печі речовини переміщуються вниз назустріч потоку розжареного газу, який утворюється при спалюванні палива. Температура в печі тримається в межах 1400—1600 °С. Спечену масу, основними компонентами якої є CaO, SiO_2 і Al_2O_3, охолоджують і розмелюють на порошок.

Можна добути цемент різних сортів, наприклад морозотривкий, що швидко твердне.

Цемент — важливий будівельний матеріал. Із суміші цементу, піску і води виготовляють будівельні розчини. Цемент, змішаний з водою і наповнювачами (піском, щебенем, гравієм, шлаком), утворює бетонну суміш, при твердненні якої утворюється бетон.

§ 9.7. ГЕРМАНІЙ, ОЛОВО, СВИНЕЦЬ

Германій, олово і свинець поширені у природі значно менше, ніж кремній і вуглець. Масові частки Ge, Sn і Pb у земній корі дорівнюють відповідно $7 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-3}$ і $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ %.

Германій — сріблясто-сіра речовина з металічним блиском. Виявляє деяку електричну провідність, є напів-

провідником. За властивостями посідає проміжне положення між металами і неметалами, але звичайно його відносять до металів.

О л о в о — сріблясто-білий м'який метал, легкоплавкий (температура плавлення 231,9 °С). Це звичайна модифікація, так зване б і л е о л о в о. При температурі, нижчій за 14 °С, стійке с і р е о л о в о, яке існує у вигляді сірого порошку. При охолодженні металічне олово переходить у сіре і внаслідок цього розсипається. Це явище відоме під назвою «олов'яна чума».

С в и н е ц ь — м'який пластичний синювато-сірий метал; температура плавлення 237,4 °С.

Германій, олово і свинець стійкі проти окислення киснем. Германій і олово взаємодіють з киснем при нагріванні, утворюючи діоксиди, свинець утворює монооксид:

$$Ge + O_2 = GeO_2; \qquad 2Pb + O_2 = 2PbO.$$

Свинець на повітрі вкривається тонкою оксидною плівкою, яка захищає його від подальшого окислення.

Германій і олово розчиняються в концентрованих сірчаній і азотній кислотах. При цьому в сірчаній кислоті утворюються солі германію (IV) й олова (IV) (що характерно для металів), а в азотній кислоті — кислоти (що характерно для неметалів):

$$Ge + 4H_2SO_4 = Ge(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O;$$

$$Ge + 4HNO_3 = \underset{\text{Германієва кислота}}{H_2GeO_3} + 4NO_2 + H_2O;$$

$$Sn + 4HNO_3 = \underset{\text{Олов'яна кислота}}{H_2SnO_3} + 4NO_2 + H_2O.$$

Олово, крім того, розчиняється в хлороводневій і розбавленій азотній кислотах:

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2;$$

$$3Sn + 8HNO_3 = 3Sn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Свинець не розчиняється у хлороводневій і сірчаній кислотах внаслідок утворення на поверхні металу плівки малорозчинних сполук $PbCl_2$ і $PbSO_4$, які перешкоджають реакції. В азотній кислоті різної концентрації свинець розчиняється з утворенням нітрату свинцю (II), наприклад:

$$Pb + 4HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Олово і свинець розчиняються у водних розчинах лугів при нагріванні:

$$Sn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Sn(OH)_4] + H_2;$$
$$Pb + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Pb(OH)_4] + H_2.$$

Сполуки олова і свинцю, що утворюються при цьому, належать до комплексних сполук, властивості яких розглянуто в § 9.8.

Германій, олово і свинець утворюють оксиди і гідроксиди із ступенями окислення +2 і +4. При цьому для германію більш характерний (стійкий) ступінь окислення +4, для свинцю +2.

Оксиди в ступені окислення +2 GeO, SnO і PbO і відповідні їм гідроксиди $Ge(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$ амфотерні, тобто взаємодіють як з кислотами, так і з лугами, наприклад:

$$SnO + 2HCl = SnCl_2 + H_2O;$$
$$SnO + 2KOH + H_2O = K_2[Sn(OH)_4];$$
$$Pb(OH)_2 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2H_2O;$$
$$Pb(OH)_2 + 2KOH = K_2[Pb(OH)_4].$$

У GeO і $Ge(OH)_2$ переважають кислотні властивості, а в PbO і $Pb(OH)_2$ — основні.

У ступені окислення +4 германій, олово і свинець утворюють такі оксиди і гідроксиди:

$$GeO_2,\ H_2GeO_3(GeO_2 \cdot nH_2O),\ SnO_2,\ H_2SnO_3(SnO_2 \cdot nH_2O),$$
$$PbO_2,\ Pb(OH)_4(PbO_2 \cdot nH_2O).$$

Основність оксидів і гідроксидів збільшується в ряду Ge—Sn—Pb. Оксид GeO_2 — кислотний, SnO_2 — амфотерний, PbO_2 — амфотерний з переважанням основних властивостей.

Свинець утворює також кисневу сполуку Pb_3O_4 — свинцевий сурик. Її добувають при сплавлянні PbO і PbO_2:

$$2PbO + PbO_2 = Pb_3O_4,$$

тому цю сполуку можна розглядати як змішаний оксид, в якому ступінь окислення свинцю дорівнює +2 і +4.

Для германію й олова найхарактерніші ступені окислення +4, тому сполуки германію (II) й олова (II) легко окислюються, виступаючи сильними відновниками, наприклад:

$$5\overset{+2}{Sn}SO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5\overset{+4}{Sn}(SO_4)_2 +$$
$$+ 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Для свинцю найстійкіший ступінь окиснення +2. Це зумовлює сильні окислювальні властивості сполук свинцю (IV), особливо оксиду свинцю (IV) PbO_2, наприклад:

$$5\overset{+4}{Pb}O_2 + 2Mn(NO_3)_2 + 6HNO_3 = 5\overset{+2}{Pb}(NO_3)_2 + 2HMnO_4 + 2H_2O.$$

Сполуки свинцю (IV) відновлюються до свинцю (II).

Германій і багато інших його сполук використовують для виготовлення напівпровідникових приладів (діодів, транзисторів, інтегральних схем, тонкоплівкових резисторів, фоторезисторів). Оксид германію (IV) GeO_2 застосовують для добування спеціального оптичного скла і скловолокна.

Олово входить до складу багатьох практично важливих сплавів: бронзи (сплав з міддю), бабіту (сплав із сурмою), легкоплавкого припою (сплав із свинцем). Олово застосовують для нанесення захисних покрить (лудіння заліза). «Біла жерсть», з якої виготовляють консервні банки, є залізом, вкритим шаром олова.

Широке застосування знаходить свинець. На його основі виробляють сплави, що використовуються як матеріал для підшипників (сплав із сурмою і міддю), друкарського шрифту (сплав з оловом, сурмою, миш'яком). Із свинцю виготовляють електроди для акумуляторів, оболонки для проводів і кабелів. Свинцеві вироби служать захистом від радіоактивного випромінювання. Широко використовуються у промисловості сполуки свинцю. Сурик Pb_3O_4 є складовою частиною деяких фарб, сурик і оксид свинцю (IV) PbO_2 застосовують для заправки акумуляторів, оксид свинцю (II) PbO входить як спеціальна добавка до складу кришталю, оптичного скла й емалей.

§ 9.8. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

Як було зазначено у § 9.7, елементи германій, олово і свинець можуть утворювати складні сполуки типу $Na_2[Sn(OH)_4]$. Такі речовини належать до класу к о м п л е к с н и х с п о л у к.

Комплексні сполуки утворюються внаслідок взаємодії між собою більш простих неорганічних сполук: солей, кислот, основ, наприклад:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2;$$
$$FeCl_3 + 6KCN = K_3[Fe(CN)_6] + 3KCl.$$

У складі кожної комплексної сполуки звичайно виділяють внутрішню і зовнішню сфери, наприклад:

$$\underbrace{[Co(NH_3)_6]}_{\text{Внутрішня сфера}}\ \underbrace{Cl_3;}_{\text{Зовнішня сфера}}\quad \underbrace{K}_{\text{Зовнішня сфера}}\quad \underbrace{[Ag(CN)_2]}_{\text{Внутрішня сфера}}.$$

У внутрішню сферу, яку позначають квадратними дужками, входить центральний атом, або комплексоутворювач, та іони, атоми або молекули, що його оточують і називаються лігандами. Найчастіше комплексоутворювачами є атоми (іони) металів. Лігандами можуть бути іони F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^- тощо, а також нейтральні молекули, наприклад H_2O, NH_3, CO. До складу внутрішньої сфери однієї сполуки можуть входити різні ліганди, наприклад $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. Число лігандів, що розміщуються навколо комплексоутворювача, визначає координаційне число центрального атома. Так, у сполуці $K[Ag(CN)_2]$ координаційне число срібла дорівнює двом, а кобальту в $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ — шести.

Внутрішня сфера комплексних сполук може бути нейтральною або зарядженою (позитивно і негативно), наприклад:

$[Ni(CO)_4]$ — нейтральна внутрішня сфера (сполука складається тільки з внутрішньої сфери);

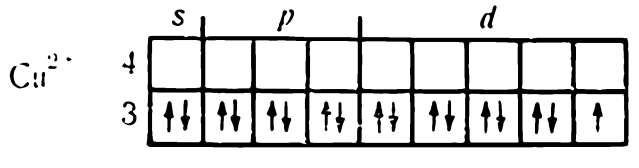
$K[Ag(CN)_2]$ — негативно заряджена внутрішня сфера (комплексний аніон);

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ — позитивно заряджена внутрішня сфера (комплексний катіон).

Якщо внутрішня сфера заряджена, то комплексна сполука має зовнішню сферу — іони із зарядом, протилежним за знаком заряду внутрішньої сфери. Якщо внутрішня сфера нейтральна, то сполука не має зовнішньої сфери.

Хімічний зв'язок у комплексних сполуках. На прикладі сполуки $K_2[Cu(OH)_4]$ розглянемо механізм виникнення хімічних зв'язків між комплексоутворювачем і лігандами.

Будова електронної оболонки атома міді подається формулою $3d^{10}4s^1$, а іона Cu^{2+} — $3d^9$:



На зовнішньому енергетичному рівні іона Cu^{2+} є вільні орбіталі, які можуть бути надані для утворення хімічних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом. Для утворення чотирьох таких зв'язків використовуються одна

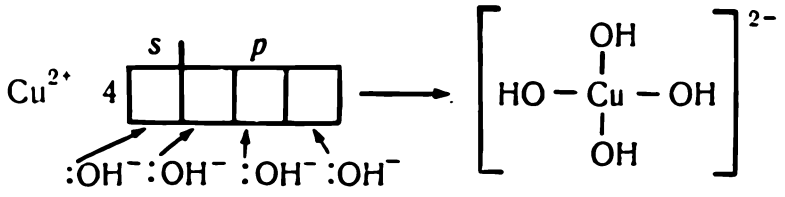
s- і три *p*-орбіталі четвертого енергетичного рівня іона Cu^{2+}.

Частинки OH^- (ліганди) мають неподілені електронні пари на атомі кисню:

$$[:\ddot{O}:H]^-$$

Одну з цих пар частинки віддають як донор для утворення зв'язку з іонами міді.

Отже, між іонами Cu^{2+} і частинками OH^- утворюються чотири зв'язки за донорно-акцепторним механізмом:



Донорно-акцепторна взаємодія між комплексоутворювачем і лігандами виявляється в усіх комплексних сполуках.

Комплексні сполуки у розчинах. У водних розчинах комплексні сполуки (крім тих, що складаються з однієї внутрішньої сфери) дисоціюють практично повністю, тобто є сильними електролітами:

$$K[Ag(CN)_2] \rightleftharpoons K^+ + [Ag(CN)_2]^-;$$
$$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl \rightleftharpoons [Co(NH_3)_4Cl_2]^+ + Cl^-.$$

Внаслідок дисоціації у розчині з'являються комплексні іони (катіони або аніони). Значно меншою мірою розпадаються комплексні іони:

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-.$$

Як рівноважний процес розпад комплексного іона можна характеризувати константою рівноваги, що називається константою нестійкості комплексу:

$$K_н = \frac{c(Ag^+) \cdot [c(CN^-)]^2}{c([Ag(CN)_2]^-)}.$$

Величина $K_н$ — важлива стала, що характеризує стійкість (нестійкість) комплексів: чим більша константа нестійкості, тим менш міцним є комплекс, і навпаки, чим менша $K_н$, тим стійкіший комплексний іон.

Задачі

1. Вкажіть внутрішню і зовнішню сфери, комплексоутворювач і ліганди у сполуках $K_4[Fe(CN)_6]$ і $[Cu(H_2O)_4]Cl_2$.

2. Визначте координаційне число комплексоутворювачів у сполуках $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $K_2[Pb(OH)_4]$, $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$.

3. Зазначте, які орбіталі атома цинку беруть участь в утворенні зв'язків з лігандами у сполуці $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$.

Розділ 10

МЕТАЛИ І СПЛАВИ. ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

§ 10.1. ПОЛОЖЕННЯ ЕЛЕМЕНТІВ-МЕТАЛІВ У ПЕРІОДИЧНІЙ СИСТЕМІ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

Усі хімічні елементи, як уже зазначалось, поділяються на метали і неметали. До неметалів належать 22 елементи (див. § 8.10), решта 85 елементів (з відкритих на даний час) є металами. Положення елементів-металів у періодичній системі Д. І. Менделєєва показано в табл. 8.3. З таблиці видно, що до металів належать усі елементи побічних підгруп, включаючи лантаноїди й актиноїди, елементи головних підгруп груп I (за винятком водню), II, III (за винятком бору) та деякі елементи головних підгруп груп IV—VI (германій, олово, свинець, сурма, вісмут, полоній).

Деякі елементи, що належать до металів,— германій, сурма,— виявляють окремі властивості, характерні для неметалів, тобто займають проміжне положення між двома групами елементів. І навпаки, окремі металічні властивості можуть виявляти деякі елементи-неметали, наприклад кремній, миш'як, телур. Тому класифікація елементів на метали і неметали деякою мірою умовна.

Вступаючи у хімічні перетворення, атоми металів звичайно віддають валентні електрони. Кількісно здатність атома віддавати електрони характеризується *енергією іонізації*. Це енергія, яку необхідно затратити, щоб відірвати електрон від атома. Про легкість віддавання електронів атомами металів можуть свідчити низькі значення їхньої енергії іонізації. В табл. 10.1 наведено значення енергії іонізації типових металів і неметалів.

Легкість віддавання електронів зростає із зменшенням числа електронів на зовнішньому енергетичному рівні і з віддаленням зовнішнього енергетичного рівня від атомного ядра. В обох випадках це зумовлено збільшенням розміру атома. Більшість атомів елементів-металів має 1—3 електрони на зовнішньому енергетичному рівні,

Таблиця 10.1. **Енергія іонізації атомів деяких елементів** $E \rightarrow E^+ + e^-$

Елемент-метал	Енергія іонізації, еВ	Елемент-метал	Енергія іонізації, еВ
Літій	5,39	Водень	13,60
Натрій	5,14	Кисень	13,62
Магній	7,65	Сірка	10,36
Залізо	7,89	Хлор	12,97
Мідь	7,73	Аргон	15,76

наприклад, один у натрію, два у магнію, три в алюмінію. У деяких металів на зовнішньому рівні атома розміщуються чотири або п'ять електронів (на четвертому, п'ятому або шостому енергетичному рівні), наприклад Sn ... $5s^25p^2$, Bi ... $6s^26p^3$. Лише у полонію є шість електронів (на шостому рівні).

Отже, здатність атомів віддавати електрони і металічність елементів у періодах буде зменшуватись, а в підгрупах — збільшуватись з ростом порядкового номера елемента.

§ 10.2. МЕТАЛИ У ПРИРОДІ. ВИРОБНИЦТВО МЕТАЛІВ

Природні сполуки металів. Більшість металів входить до складу різних природних сполук, що називаються мінералами. Наприклад, залізо міститься в мінералах магнетиті Fe_3O_4, гематиті Fe_2O_3, титан — у рутилі TiO_2, перовскіті $CaTiO_3$. Деякі метали (золото, срібло, мідь) трапляються у природі у вигляді простих речовин — самородних металів.

Природні мінеральні сполуки, з яких технологічно можливо й економічно доцільно вилучати метал, називають рудами. До складу руди крім корисних мінералів входить пуста порода.

Залежно від того, які сполуки металів входять у руду, розрізняють оксидні руди (Fe_3O_4, Al_2O_3), сульфідні руди (FeS_2, MoS_2), хлоридні руди (NaCl, $MgCl_2$), карбонатні руди ($CaCO_3$, $FeCO_3$).

Руди є основною сировиною металургії — галузі промисловості, що виробляє метал. Для добування металів використовують руди, що містять метал у достатній кількості у вигляді сполук, доступних для хімічних перетворень. При цьому враховується також поширеність металу в природі. Так, титан добувають з руд з масовою часткою TiO_2 6—30 %. У виробництві вольфраму застосовують руди, що містять 0,14—0,5 % WO_3.

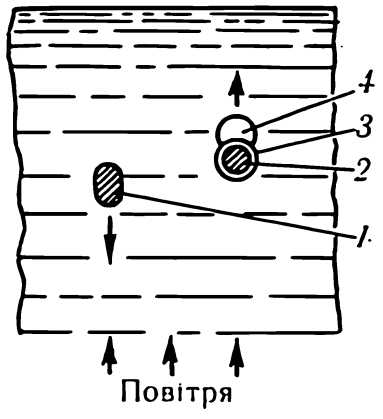
Виробництво металу охоплює збагачення руд і металургійний процес вилучення металу із збагачених руд.

Збагачення руд. Однією з найважливіших стадій обробки руд є їх збагачення, що полягає у відокремленні пустої породи для підвищення вмісту в руді корисного мінералу.

Найефективнішим методом збагачення руд є флотація. Процес флотації оснований на різній змочуваності водою часточок пустої породи і корисного мінералу. Флотаційний процес проводять з використанням так званих флотаційних реагентів. Це спеціальні за складом речовини, які вибірково адсорбуються на поверхні часточок корисного мінералу і не адсорбуються на часточках пустої породи. Внаслідок адсорбції флотаційних реагентів часточки корисного мінералу набувають здатності не змочуватись водою.

Для проведення флотації подрібнену руду вміщують у посудину з водою, в якій розчиняють флотаційні реагенти, і крізь розчин пропускають повітря. Бульбашки прикріплюються до часточок мінералу, що не змочуються водою, і піднімають їх на поверхню розчину (рис. 10.1). Часточки ж пустої породи, що добре змочуються, не прилипають до бульбашок повітря і осідають на дно посудини. Збагачену руду збирають з поверхні розчину.

Руди, що містять мінерали, які мають магнітні властивості, наприклад магнетит Fe_3O_4, збагачують методом магнітної сепарації. Магнітний сепаратор



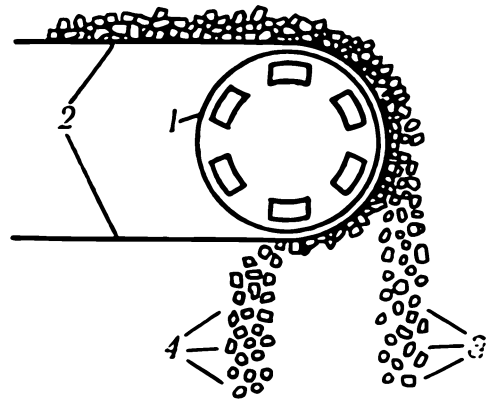


Рис. 10.1. Схема збагачення руди методом флотації:
1 — часточка пустої породи; *2* — часточка мінералу; *3* — адсорбований шар флотореагенту; *4* — бульбашки повітря

Рис. 10.2. Схема збагачення руди методом магнітної сепарації:
1 — барабан з електромагнітами; *2* — конвейєр; *3* — часточки пустої породи; *4* — часточки збагаченої руди

(рис. 10.2) — це барабан з електромагнітами, що обертається, на який за допомогою конвейєра подається подрібнена руда. Пуста порода, що не має магнітних властивостей, проходить через магнітне поле і вільно падає з барабана. Зерна руди, що містять магнітні мінерали заліза, намагнічуються і, затримуючись на барабані, відокремлюються пізніше, ніж пуста порода. Для більш ретельного відокремлення пустої породи магнітну сепарацію руди повторюють кілька разів.

Є також інші методи збагачення руд. Часто використовують комбінацію кількох методів. Внаслідок збагачення дістають продукт — рудний концентрат.

Метали найчастіше добувають відновленням їхніх оксидів, тому багато сполук металів на стадії переробки руд переводять в оксидний концентрат шляхом випалювання. Під час випалювання відбувається окислення або термічне розкладання сполук металів, наприклад:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2;$$
$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

З продуктів переробки руд (оксидного концентрату, рудного концентрату) добувають метали.

Металургія. Виробництвом металів з руд займається металургія. Для вилучення металу перероблену руду піддають відновленню. Залежно від умов, в яких проводять процес, розрізняють пірометалургійні і гідрометалургійні методи.

Пірометалургія — це процес добування металів відновленням їхніх сполук при високих температурах. Гідрометалургія — добування металів відновленням їхніх сполук у водних розчинах.

Пірометалургійні методи базуються на використанні різних відновників. Як відновник у металургії дуже широко застосовують вуглець (у вигляді коксу та інших видів вугілля) або оксид вуглецю (II) CO. Процес відновлення сполук металів вуглецем або оксидом вуглецю (II) називають карботермією. Карботермією добувають, наприклад, нікель і залізо:

$$NiO + C = Ni + CO;$$
$$Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2.$$

Інший поширений відновник — водень H_2, за допомогою якого добувають молібден, вольфрам, залізо та інші метали, наприклад:

$$MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O.$$

Процес відновлення сполук за допомогою активних металів (Al, Mg, Ca, Na) називається металотермією. Цей метод використовується для добування багатьох металів, наприклад, марганець добувають відновленням його оксиду за допомогою алюмінію (алюмінотермія, або алюмотермія):

$$Mn_2O_3 + 2Al = 2Mn + Al_2O_3.$$

Відновлення часто проводять електролізом розплавів сполук металів (пропускання електричного струму крізь розплави). Такий метод добування металів називається піроелектрометалургійним.

При гідрометалургійному добуванні металів перероблену руду (концентрат) обробляють відповідними реагентами для переведення сполуки металу в розчин.

Як розчинники використовують воду, кислоти, розчини лугів. З розчину метал можна витіснити іншим металом (метод цементації). Наприклад, під час добування міді оксидні або карбонатні руди розчиняють у сірчаній кислоті:

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O;$$
$$CuCO_3 + H_2SO_4 = CuSO_4 + CO_2 + H_2O$$

і потім мідь витісняють з розчину сульфату міді (II) залізом:

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu.$$

З розчину метал можна виділити також шляхом електролізу (гідрометалургійний метод).

Виробництво металів високої чистоти. Сучасним науці і техніці, багатьом галузям промисловості необхідні метали з малим вмістом домішок, оскільки домішки сильно змінюють властивості металу. Щоб добути речовину високої чистоти, технічний метал піддають додатковій переробці.

Метали досить високої чистоти утворюються при окисленні технічного металу з наступним відновленням добутих сполук до вихідного металу шляхом електролізу у розплавах або в розчинах. Такий метод очистки називається методом електрорафінування.

Для очистки деяких металів використовується інший спосіб: з технічного металу добувають сполуку, очищають її і піддають розкладанню. Наприклад, при очистці нікелю з технічного металу добувають тетракарбоніл нікелю $[Ni(CO)_4]$:

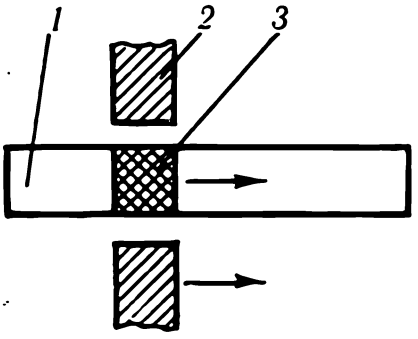


Рис. 10.3. Схема проведення зонної плавки
1 — зразок, який піддають очищенню; *2* — піч; *3* — розплавлена зона металу

$$Ni + 4CO = [Ni(CO)_4].$$

Цю сполуку переганяють для очистки від домішок, а потім при температурі понад 180 °С розкладають; утворюється чистий нікель, газоподібний оксид вуглецю (II) видаляється:

$$[Ni(CO)_4] = Ni + 4CO.$$

Високого ступеня очистки металу можна досягти, проводячи його дистиляцію. Цей метод полягає у випарюванні металу з наступною конденсацією пари. Так очищають метали з досить низькими температурами кипіння, наприклад алюміній.

Щоб звільнити метал від газоподібних речовин (азоту, водню, кисню) та інших легколетких домішок, проводять вакуумну плавку: метал розплавляють у вакуумі при зниженому тиску, при цьому всі леткі домішки видаляються.

Для глибокої очистки металів широко використовується зонна плавка. Метод базується на тому, що розчинність багатьох речовин (домішок) у рідкому металі краща, ніж у твердому. Схема проведення зонної плавки подана на рис. 10.3. Зразок металу вміщують у піч спеціальної конструкції, в якій нагрівають до плавлення лише невелику ділянку (зону) металу. При переміщенні цієї печі вздовж зразка переміщується і його розплавлена зона, при цьому та ділянка металу, яка більше не нагрівається, починає кристалізуватися. При кристалізації домішки переходять у сусідню розплавлену зону. В результаті в міру переміщення розплавленої зони вздовж зразка металу домішки також переміщуються по зразку і нагромаджуються на його кінці. Цей кінець обрізують і дістають добре очищений зливок металу. Зонну плавку використовують для очистки не тільки металів, а й багатьох інших твердих речовин.

Задачі

1. Мідна руда містить малахіт $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ й азурит $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Визначте масу міді, яку можна добути з 5 т руди, якщо масова частка малахіту дорівнює 8,0 %, азуриту — 3,6 %. *Відповідь:* 330,5 кг.

2. Концентрат титанової руди містить TiO_2 (масова частка 40 %). Визначте масу титану, який може бути добутий з 250 кг концентрату, якщо вихід металу становить 90 % теоретично можливого. *Відповідь:* 54 кг.

§ 10.3. СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

Кристалічна структура. У вільному стані метали за звичайних умов є кристалічними речовинами (лише ртуть — рідина). Кристалічні решітки металів трьох найхарактерніших типів подані на рис. 10.4.

Об'ємноцентрована кубічна решітка (див. рис. 10.4,*а*) характерна, наприклад, для натрію і хрому. У такій структурі кожний атом металу потрапляє в центр куба, який утворюють вісім сусідніх атомів.

Елементарна комірка гранецентрованої кубічної решітки (див. рис. 10.4,*б*) утворена чотирнадцятьма атомами: вісім розміщені у вершинах куба, ще шість — у центрах кожної грані куба. Такий тип кристалічної решітки характерний для алюмінію і нікелю.

Гексагональна щільноупакована комірка (див. рис. 10.4,*в*) характерна для магнію і кобальту.

Як уже зазначалось (див. § 3.3), валентні електрони усіх атомів у металі утворюють єдину електронну хмару зв'язку, яка зумовлює рухливість електронів у кристалі.

Фізичні властивості. За звичайних умов усі метали (за винятком ртуті) — тверді речовини з характерним металічним блиском. Багато металів на повітрі вкриваю-

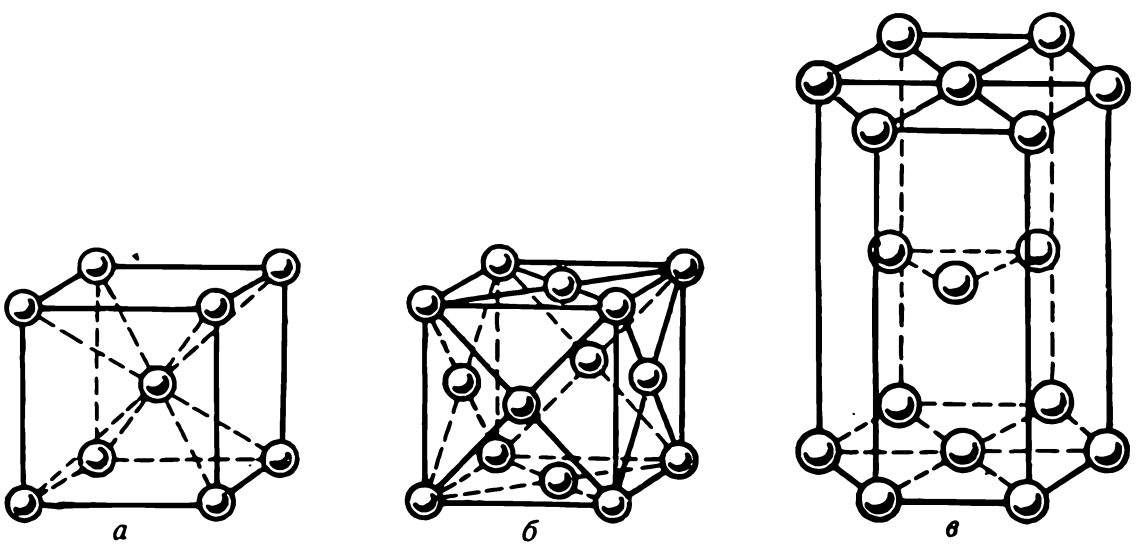


Рис. 10.4. Кристалічні решітки металів:
а — об'ємноцентрована кубічна; *б* — гранецентрована кубічна; *в* — гексагональна щільноупакована

ться плівкою (звичайно оксидною) і втрачають блиск. Більшість металів має сріблясто-білий колір, хоча є й винятки. Так, мідь — метал рожево-червоного кольору, золото — жовтого.

Важлива властивість металів — електропровідність, що зумовлена наявністю рухливих у кристалічній решітці металів електронів. За звичайних умов найкращу електричну провідність серед усіх металів має срібло. З елементів-металів лише германій є напівпровідником (за електричною провідністю він займає проміжне місце між провідниками і діелектриками). Можливістю переміщення електронів пояснюється і висока теплопровідність металів.

Характерною властивістю металів є також пластичність: під дією зовнішнього навантаження метали можуть деформуватися, не руйнуючись. Така властивість зумовлена можливістю переміщення електронів, які утримують шари металу, що зміщуються. Завдяки пластичності метали можна кувати, прокатувати в листи, піддавати штампуванню.

Багато фізичних властивостей металів змінюються в широких межах. Наприклад, осмій (найважчий метал) має густину в 42 рази більшу, ніж літій (найлегший метал). Залежно від густини метали звичайно поділяють на легкі (густина менш як 5 г/см^3) і важкі (густина понад 5 г/см^3). Типові легкі метали: літій, натрій, магній, алюміній. До важких металів належать цинк, залізо, мідь, свинець, ртуть, золото.

У великих інтервалах змінюються температури плавлення металів: найбільша вона у вольфраму (3420 °С), найменша — у ртуті (—38,9 °С). Звичайно метали з температурою плавлення, нижчою за 1000 °С (ртуть, натрій, магній, алюміній), називають легкоплавкими, понад 1000 °С (мідь, залізо, хром, титан, молібден) — тугоплавкими.

Хімічні властивості. Найважливіша хімічна властивість металів — їх відновлювальна здатність, що зумовлена легкістю віддавання електронів атомами металів. Метали взаємодіють з багатьма окислювачами (простими і складними речовинами), наприклад:

$$2\overset{0}{Mg} + O_2 = 2\overset{+2}{Mg}O;$$

$$4\overset{0}{Zn} + 10HNO_3 = 4\overset{+2}{Zn}(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O;$$

$$\overset{0}{Fe} + CuSO_4 = \overset{+2}{Fe}SO_4 + Cu.$$

Хімічна активність металів різна. Такі метали, як натрій Na, калій K, кальцій Ca, мають дуже велику хімічну активність, вступаючи в реакції з неметалами, водою, кислотами при кімнатних умовах. Є метали, що називаються благородними (золото Au, платина Pt) завдяки їх дуже слабкій хімічній активності. Благородні метали важко реагують навіть з дуже сильними окислювачами.

Хімічна активність багатьох металів зменшується внаслідок утворення на їхній поверхні тонких захисних плівок. Наприклад, такі плівки утворюються на поверхні берилію Be, алюмінію Al, титану Ti. Завдяки захисній плівці метали набувають стійкості проти хімічної дії.

1. **Взаємодія з неметалами.** Внаслідок реакцій металів з неметалами утворюються бінарні сполуки, тобто речовини, що складаються з двох елементів. Так, при взаємодії металів з киснем утворюються **оксиди** (CaO — оксид кальцію), з галогенами — **галогеніди** (KCl — хлорид калію, AlI_3 — йодид алюмінію), із сіркою — **сульфіди** [FeS — сульфід заліза (II)]. Найтиповіші бінарні сполуки металів з неметалами наведено в табл. 10.2.

Таблиця 10.2. **Деякі бінарні сполуки металів з неметалами**

Неметал	Назва сполук	Приклади сполук	
		з металами головних підгруп	з металами побічних підгруп
Кисень	Оксиди	Na_2O — оксид натрію	CrO_3 — оксид хрому (VI)
Сірка	Сульфіди	BaS — сульфід барію	MnS — сульфід марганцю (II)
Селен	Селеніди	Na_2Se — селенід натрію	$CdSe$ — селенід кадмію
Телур	Телуриди	K_2Te — телурид калію	$ZnTe$ — телурид цинку
Фтор	Фториди	AlF_3 — фторид алюмінію	NbF_5 — фторид ніобію (V)
Хлор	Хлориди	$PbCl_2$ — хлорид свинцю (II)	$FeCl_3$ — хлорид заліза (III)
Бром	Броміди	$CaBr_2$ — бромід кальцію	$AgBr$ — бромід срібла
Йод	Йодиди	CsI — йодид цезію	TiI_4 — йодид титану (IV)
Водень	Гідриди	CaH_2 — гідрид кальцію	UH_3 — гідрид урану
Вуглець	Карбіди	Al_4C_3 — карбід алюмінію	Fe_3C — карбід заліза
Кремній	Силіциди	$CaSi_2$ — силіцид кальцію	Cr_2Si_3 — силіцид хрому
Азот	Нітриди	Mg_3N_2 — нітрид магнію	VN — нітрид ванадію
Фосфор	Фосфіди	Li_3P — фосфід літію	Ni_2P_5 — фосфід нікелю

Оксиди металів можуть виявляти кислотні, основні або амфотерні властивості, які визначаються положенням металу в періодичній системі Д. І. Менделєєва. Розглянемо як приклад вищі оксиди елементів-металів 4-го періоду:

K_2O	CaO	Sc_2O_3	TiO_2	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7
Основний	Основний	Основний	Амфотерний	Кислотний	Кислотний	Кислотний

Із збільшенням порядкового номера елемента кислотні властивості оксидів посилюються, а основні послаблюються.

Деякі метали утворюють кілька оксидів з різними ступенями окислення. Кислотно-основні властивості оксидів також залежать від ступеня окислення. Наприклад, хром утворює такі оксиди:

CrO;	Cr_2O_3;	CrO_3.
Основний	Амфотерний	Кислотний

Отже, кислотні властивості оксидів посилюються, а основні послаблюються із збільшенням ступеня окислення металу.

Сульфіди, селеніди, телуриди і галогеніди (фториди, хлориди, броміди, йодиди) можна розглядати як солі відповідних безкисневих кислот (H_2S, H_2Se, H_2Fe, HF, HCl, HBr, HI).

Гідриди, карбіди, силіциди, нітриди і фосфіди металів головних підгруп є солеподібними (зовні подібні до солей) сполуками з переважно іонним (LiH, Mg_3N_2) або ковалентним (SnH_4) хімічним зв'язком. У цих сполуках водень звичайно виявляє ступінь окислення -1, вуглець і кремній -4, азот і фосфор -3. При взаємодії з водою всі ці сполуки легко розкладаються, наприклад:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2;$$
$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4;$$
$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mn(OH)_2 + 2NH_3.$$

Гідриди, карбіди, силіциди, нітриди і фосфіди металів побічних підгруп є металоподібними (подібними до металів) сполуками. При їх добуванні атоми неметалів заглиблюються у міжвузля кристалічної решітки металу, як показано на рис. 10.5. Склад таких сполук не відповідає певним ступеням окислення елементів, часто він буває нестехіометричним, наприклад $TiH_{1,7}$.

2. Взаємодія металів з металами. Крім бінарних сполук з неметалами метали при взаємодії один

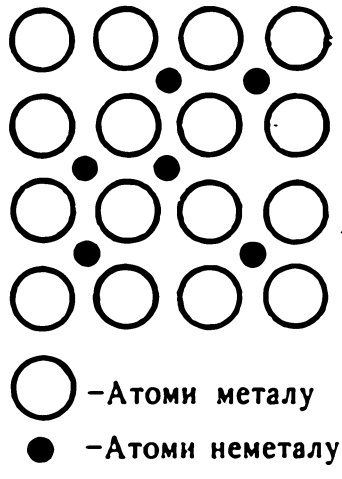


Рис. 10.5. Структура твердого розчину вкраплення

з одним можуть утворювати інтерметалічні сполуки, або металіди, наприклад $MgNi_2$, Cu_5Zn_8, Ag_5Zn_8. Багато металів утворюють один з одним кілька металідів, наприклад: AgZn, $AgZn_3$, Ag_5Zn_8.

Інтерметалічні сполуки за зовнішнім виглядом подібні до металів. За властивостями вони значно відрізняються від металів, що їх утворюють. Наприклад, магній (температура плавлення 651 °С) реагує з оловом (температура плавлення 232 °С). В результаті добувають сполуку Mg_2Sn, яка плавиться при температурі 778 °С. Електропровідність Mg_2Sn у 80 разів менша, ніж олова, і в 220 разів менша, ніж магнію.

Інтерметалічні сполуки застосовують як напівпровідники, компоненти сплавів, конструкційні матеріали.

3. Взаємодія з водою. За звичайних умов з водою реагують найактивніші метали — лужні (Na, K) і лужно-земельні (Ca, Ba). При високих температурах з водою реагує більшість металів (див. § 6.3).

4. Взаємодія з кислотами. З хлороводневою і розбавленою сірчаною кислотами реагують досить активні метали, такі як залізо, цинк, магній, нікель, олово. Реакції відбуваються з виділенням водню, наприклад:

$$Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2.$$

Малоактивні метали (мідь, золото, срібло) і метали, вкриті захисною плівкою (титан, ніобій), з цими кислотами не реагують.

Азотна і концентрована сірчана кислоти окислюють багато металів. Продукти відновлення цих кислот розглянуто в § 8.4 і 7.5.

5. Взаємодія з лугами. За звичайних умов з лугами у водних розчинах реагують деякі метали, що утворюють амфотерні гідроксиди, наприклад Al, Sn, Zn. Внаслідок реакції

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

утворюється комплексна сполука металу і водень.

Задачі

1. Допишіть схеми реакцій і підберіть стехіометричні коефіцієнти методом електронного балансу:

а) $Al + HCl \rightarrow ...$;

б) $Ca + H_2SO_4$ (конц.) $\rightarrow ... + H_2S + ...$;

в) $Bi + HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 + NO + H_2O$.

2. Масова частка натрію в інтерметалічній сполуці його з оловом дорівнює 20,5 %. Визначте формулу інтерметалічної сполуки.

§ 10.4. СПЛАВИ

У промисловості переважно використовують не чисті метали, а металічні сплави. Металічними сплавами називаються матеріали, що складаються з двох або кількох металів; крім металів до складу сплавів можуть входити неметали.

Широке застосування сплавів зумовлене тим, що вони мають такі корисні властивості, яких не мають чисті метали. Наприклад, добавка берилію (масова частка до 2,5 %) до міді зумовлює утворення значно міцнішого, твердішого і хімічно стійкішого сплаву, ніж мідь. Легкі сплави магнію з алюмінієм мають значно більшу міцність, ніж окремі метали. Як і метали, сплави мають металічний блиск і виявляють здатність проводити електричний струм.

Для того щоб дістати сплав, необхідно змішати розплавлені метали і суміш охолодити до затвердіння. При твердненні можуть утворюватись гомогенні і гетерогенні системи.

Деякі метали можуть сплавлятися в будь-яких співвідношеннях, утворюючи *тверді розчини заміщення*. На рис. 10.6 показана кристалічна решітка такого твердого розчину. У вузлах кристалічної решітки без певного порядку розміщуються атоми (іони) обох металів, що входять до складу твердого розчину. Такі розчини дають метали, які мають близькі за розмірами атоми й однакові за типом кристалічні решітки. Тверді розчини заміщення утворюють срібло і мідь, нікель і мідь.

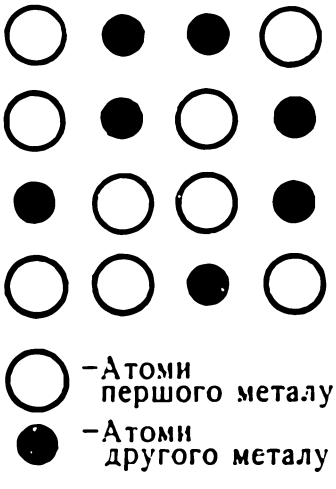


Рис. 10.6. Структура твердого розчину заміщення

При сплавлянні металів можливе утворення хімічних сполук — металідів, про які вже йшлося у § 10.4.

Розплави деяких металів при охолодженні утворюють гетерогенну систему, що складається з кристалів

окремих компонентів. Так, наприклад, відбувається кристалізація розплаву свинцю з оловом.

Якщо до складу сплаву входять неметалічні речовини (вуглець, водень, кремній), то можуть утворюватись тверді розчини вкрапленя, у яких атоми неметалу займають місця в пустотах кристалічної решітки металу (див. рис. 10.5). До твердих розчинів вкрапленя належать багато гідридів, карбідів, нітридів, фосфідів і силіцидів металів побічних підгруп. Ці речовини, як і всі сплави, є металоподібними.

Велика роль у дослідженні властивостей сплавів належить радянському вченому М. С. Курнакову, який розробив метод дослідження сплавів та інших багатокомпонентних систем — фізико-хімічний аналіз.

Сплави широко використовуються у різних галузях народного господарства (чавун, сталь, латунь, дуралюмін). Детальніше склад і властивості деяких сплавів розглядаються при вивченні окремих металів.

§ 10.5. ПРЕДМЕТ ЕЛЕКТРОХІМІЇ. ЕЛЕКТРОДИ ТА ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ

Електрохімія. Електрохімія — розділ хімії, що вивчає процеси, які відбуваються на межі поділу двох фаз, наприклад метал — розчин, за участю заряджених частинок (іонів та електронів).

Електрохімічні процеси мають важливе практичне значення. Ці процеси використовуються для нанесення захисних покрить, для добування та очищення металів, вони лежать в основі дії хімічних джерел електричного струму.

Електроди. В електрохімії електродом прийнято називати систему, що складається з речовини, яка проводить електричний струм, і розчину або розплаву електроліту, в який занурюється ця речовина. Як електропровідний матеріал може бути використаний твердий метал (у вигляді шматочка, пластини, дроту, порошку), рідкий метал (ртуть, розплави металів), різні сполуки (наприклад, карбід вольфраму, оксиди), неметалічні матеріали (графіт, скловуглець), напівпровідники.

Найпростіший приклад електрода — метал, занурений у водний розчин солі цього металу, наприклад нікелева пластинка, занурена в розчин хлориду нікелю (II) $NiCl_2$. У водному розчині сіль дисоціює на іони, наприклад, для $NiCl_2$

$$NiCl_2 \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2Cl^-.$$

Внаслідок взаємодії металу з водою і розчиненою речовиною встановлюється динамічна рівновага між іонами металу в розчині і металом:

$$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni.$$

Деякі матеріали (платина, графіт) дістали назву інертних, оскільки вони не можуть посилати свої іони у розчин. Такі матеріали використовують для створення окислювально-відновних, або редокс-електродів [1]. Прикладом такого електрода є платинова пластина, занурена у розчин, що містить хлорид заліза (II) і хлорид заліза (III). У цьому розчині є іони Fe^{2+} та Fe^{3+}. Іони Fe^{2+} з розчину будуть підходити до інертного металу і віддавати йому електрони:

$$Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}.$$

Іони Fe^{3+}, підходячи до металу, будуть приєднувати ці електрони:

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}.$$

На електроді встановиться рівновага:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}.$$

Інертний матеріал електрода (платина) у рівноважній системі є провідником електронів.

Важливий різновид редокс-електродів — водневий електрод: платина (пластина, сітка), занурена у розчин кислоти, крізь який пропускається газоподібний водень. Молекулярний водень, проходячи крізь рідину, частково розчиняється і підходить до поверхні платини. На поверхні металу відбувається його адсорбція, що супроводжується розщепленням молекул на атоми. Адсорбовані атоми водню $H_{адс}$ іонізуються, а іони водню з розчину, що перебуває поблизу електрода, приєднують електрони і переходять в адсорбований стан:

$$H_{адс} - e^- \rightarrow H^+; \quad H^+ + e^- \rightarrow H_{адс}.$$

Отже, рівновага у водневому електроді передається рівняннями:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_{адс}(Pt) \rightleftharpoons H_2,$$

або у спрощеній формі:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2.$$

---

[1] Слово «редокс» походить від англійських слів: «reduction» — відновлення, «oxidation» — окислення.

Усі електроди є окислювально-відновними системами, що містять відновлену форму (відновник) і окислену форму (окислювач):

Окислена форма				Відновлена форма
Ni^{2+}	+	$2e^-$	$\rightleftharpoons$	Ni;
Fe^{3+}	+	e^-	$\rightleftharpoons$	Fe^{2+};
$2H^+$	+	$2e^-$	$\rightleftharpoons$	H_2.

Ці електродні системи можна записати в короткій формі:

$$Ni^{2+} \mid Ni;\ Fe^{3+},\ Fe^{2+};\ 2H^+ \mid H_2.$$

Межа поділу фаз рідина — тверда речовина позначається вертикальною лінією; речовини, що перебувають в одній фазі, записуються через кому.

В електрохімічній практиці використовуються так звані стандартні електроди. Робота цих електродів відбувається за стандартних умов: температурі 298 К (25 °С), тиску 101 325 Па і концентрації іонів у розчині 1 моль/л. Так, у стандартному водневому електроді концентрація іонів водню у розчині повинна дорівнювати 1 моль/л, а тиск газоподібного водню — 101 325 Па.

Електродний потенціал. Кожний електрод має певне значення електричного потенціалу. Абсолютне значення електричного потенціалу електрода визначити неможливо. Можна лише порівняти потенціали різних електродів один з одним.

Для порівняння електричних потенціалів складають коло з двох електродів, один з яких — стандартний водневий. Для цього металічні частини сполучають провідником, а розчини електролітів, у які вони занурені, сполучають скляною трубкою, заповненою електролітом (звичайно розчином хлориду калію). Ця трубка з електролітом, що зветься сольовим містком, або електролітичним ключем, забезпечує іонну провідність між розчинами. Отже, дістаємо замкнуте електрохімічне коло, або гальванічний елемент (рис. 10.7). Таке електрохімічне коло зображують схемою

$$Pt,\ H_2 \mid H^+ \vdots\vdots Me^{z+} \mid Me.$$

У такому запису дві штрихові вертикальні лінії означають сполучення електролітів двох електродів за допомогою сольового містка.

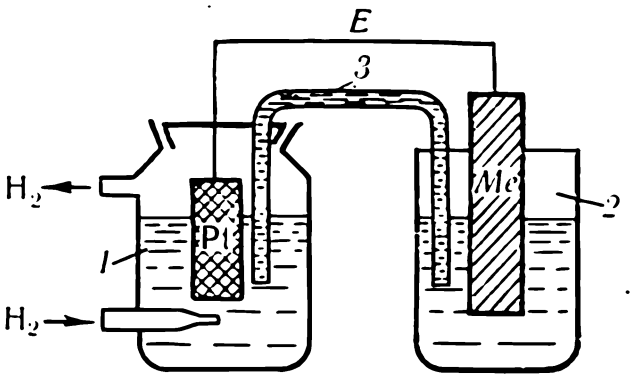


Рис. 10.7. Схема електрохімічного кола із стандартним водним електродом: *1* — стандартний водневий електрод; *2* — досліджуваний електрод; *3* — сольовий місток

Різниця електричних потенціалів двох електродів у такому колі називається електрорушійною силою кола. Значення електрорушійної сили можна виміряти експериментально й обчислити теоретично. Воно дає змогу порівнювати потенціали електродів. Звичайно як електрод, відносно якого вимірюють потенціали всіх систем (електрод порівняння), використовують стандартний водневий електрод. Його потенціал умовно приймають таким, що дорівнює нулю. Є також інші електроди порівняння.

За електродний потенціал беруть електрорушійну силу електрохімічного кола, складеного з досліджуваного електрода і стандартного водневого електрода. Електродний потенціал звичайно позначають буквою *E*. Одиницею СІ електродного потенціалу є вольт (В).

Електродний потенціал залежить від концентрації іонів, що беруть участь в електродній рівновазі. Ці іони називаються потенціалвизначальними. Так, для електрода $Ni^{2+} \mid Ni$ потенціалвизначальними будуть іони Ni^{2+}, для електрода $Fe^{3+} \mid Fe^{2+}$ — іони Fe^{3+} і Fe^{2+}, для водневого електрода — іони H^+.

Потенціал стандартного електрода називається стандартним електродним потенціалом і позначається E^0. Якщо розмістити електроди в порядку зростання їхніх стандартних електродних потенціалів, то дістанемо ряд стандартних електродних потенціалів (застаріла назва — ряд напруг металів), який подано у додатку 5.

При використанні цього ряду слід мати на увазі, що він складений тільки для водних розчинів і незастосовний для електродних систем у неводних розчинах і розплавах.

За допомогою ряду стандартних електродних потенціалів можна вирішувати багато питань з хімії металів, зокрема встановити можливість участі металів у реакціях

заміщення. Метали, що мають більш негативний стандартний електродний потенціал, витісняють метали з більш позитивним E^0 з розчинів їхніх солей. Метали, що мають негативні E^0, витісняють водень з розчину хлороводневої і розбавленої сірчаної кислот, наприклад:

$$Zn + Pb(NO_3)_2 = Zn(NO_3)_2 + Pb;$$
$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2.$$

Ці правила мають ряд винятків. Так, у реакціях заміщення у водних розчинах не можна використовувати Li, K, Ca, Ba і Na: ці метали взаємодіють з водою.

Алюміній і магній часто не можуть витіснити менш активні метали внаслідок наявності на їхній поверхні захисної плівки оксиду. Якщо цю плівку зруйнувати, то метали почнуть реагувати з водою. Тому алюміній і магній не виділяються з розчину: вони реагують з водою в момент виділення.

Не можна використовувати для витіснення металів молекулярний водень (водневий електрод працює тільки при наявності платини).

Свинець не витісняє водень із хлороводневої і сірчаної кислот: на поверхні металу утворюється плівка малорозчинних $PbCl_2$ і $PbSO_4$, що перешкоджає реакції.

Задачі

1. Запишіть схему електрохімічного кола, складеного із стандартних мідного і водневого електродів.

2. Використовуючи значення стандартних електродних потенціалів, визначте можливість перебігу таких реакцій:

а) $Ni + HCl$; б) $Ni + FeSO_4$; в) $Ni + AgNO_3$.

Складіть рівняння тих реакцій, які можуть відбуватися, у молекулярній і скороченій іонній формах.

§ 10.6. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ

Гальванічні елементи. Гальванічний елемент — це пристрій, що складається з двох електродів, у якому енергія хімічних реакцій перетворюється на електричну, тобто є джерелом постійного електричного струму.

Про те, як побудувати електролітичне коло або гальванічний елемент, сказано в § 10.5 (див. рис. 10.7). Розглянемо ще один приклад гальванічного елемента, що складається із стандартних цинкового і нікелевого електродів (цинкова і нікелева пластинки занурені в 1 *M* розчини $ZnSO_4$ і $NiSO_4$ відповідно). Схему елемента можна записати так:

$$Zn \mid 1\ M\ ZnSO_4 \parallel 1\ M\ NiSO_4 \mid Ni.$$

Значення стандартних електродних потенціалів цинку і нікелю становлять (див. додаток 5):

$$E^0(Zn^{2+} \mid Zn) = -0{,}76 \text{ В};$$
$$E^0(Ni^{2+} \mid Ni) = -0{,}25 \text{ В}.$$

Значення E^0 свідчать про те, що цинк легше, ніж нікель, віддає електрони, тобто окислюється.

При замиканні електрохімічного кола почнуть відбуватися такі процеси: на електроді з більш негативним потенціалом (цинковому) — окислення металу, на електроді з більш позитивним потенціалом (нікелевому) — відновлення іонів металу, тобто

$$Zn - 2e^- = Zn^{2+}; \quad Ni^{2+} + 2e^- = Ni.$$

Сумарну реакцію у цьому гальванічному елементі скорочено можна записати так:

$$Zn + Ni^{2+} = Zn^{2+} + Ni.$$

При окисленні цинку іони цинку переходять у розчин, а електрони залишаються в металі. По провіднику, що сполучає метали, ці електрони переходять на нікель і витрачаються в реакції відновлення іонів нікелю. Такі процеси відбуваються доти, поки увесь цинк не розчиниться або не використаються частинки, що можуть відновлюватися на нікелі. Отже, під час роботи гальванічного елемента по металічному провіднику, що сполучає два електроди, відбувається напрямлене переміщення електронів, тобто проходить електричний струм.

Основною характеристикою гальванічного елемента є його електрорушійна сила — різниця електродних потенціалів у початковий момент роботи елемента (від більш позитивного електродного потенціалу віднімають більш негативний потенціал). У нашому прикладі дістанемо:

$$E = E^0(Ni^{2+} \mid Ni) - E^0(Zn^{2+} \mid Zn);$$
$$E = [-0{,}25 - (-0{,}76)] \text{ В} = 0{,}51 \text{ В}.$$

При послідовному сполученні гальванічних елементів можна дістати батарею з необхідною величиною електрорушійної сили.

Поширеним гальванічним елементом є елемент Даніеля—Якобі, що складається із стандартних цинкового і мідного електродів:

$$Zn \mid 1\ M\ ZnSO_4 \,\|\, 1\ M\ CuSO_4 \mid Cu.$$

Під час записування схем гальванічних елементів звичайно зліва записують електрод з більш негативним значенням потенціалу, а справа — з більш позитивним.

Якщо до складу електрохімічного кола входить водневий електрод, то його записують спочатку.

Паливні елементи. Різновидом гальванічних елементів є паливні елементи. У цих елементах електрична енергія утворюється за рахунок реакції окислення палива (наприклад, водню). Окислювач і відновник безперервно подаються в систему ззовні.

Широкого поширення набули воднево-кисневі паливні елементи. У цих елементах використовуються нікелеві електроди, занурені в розчин гідроксиду калію, до електродів постійно подаються газоподібні водень і кисень. Схема такого елемента записується так:

$$Ni \mid H_2 \mid KOH \mid O_2 \mid Ni.$$

Під час роботи елемента водень окислюється, а кисень відновлюється за участю молекул води з утворенням гідроксид-іонів:

$$H_2 - 2e^- = 2H^+;\ O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-.$$

Сумарний процес, що відбувається під час роботи паливного елемента,

$$2H_2 + O_2 + 2H_2O = 4H^+ + 4OH^-, \text{ або } 2H_2 + O_2 = 2H_2O,$$

є реакцією горіння водню.

Паливні елементи мають високу ефективність, однак суттєвим недоліком їх є незручність транспортування і зберігання палива (особливо водню). Незважаючи на це, паливні елементи знайшли широке застосування.

Акумулятори. Як джерела постійного струму ефективні і зручні у роботі електричні а к у м у л я т о р и — гальванічні елементи багаторазового використання.

Розглянемо роботу таких джерел струму на прикладі свинцевого акумулятора. Він складається із занурених у розчин сірчаної кислоти свинцевого електрода та електрода із свинцю, вкритого шаром оксиду свинцю (IV) PbO_2 (окислювач). Під час роботи акумулятора на електроді без покриття відбувається реакція окислення:

$$Pb + SO_4^{2-} - 2e^- = PbSO_4.$$

На електроді, вкритому окислювачем, відбувається процес відновлення:

$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O.$$

Сумарна реакція запишеться так:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

Пропускаючи електричний струм крізь відпрацьований (розряджений) акумулятор, його можна знову повністю регенерувати (зарядити). Процес заряджання складається з таких реакцій:

$$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-};$$
$$PbSO_4 + 2H_2O - 2e^- = PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-};$$
$$2PbSO_4 + 2H_2O = Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4.$$

В результаті процесу заряджання акумулятора сульфат свинцю (II) видаляється з електродів і вони набувають вихідної форми.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій, що відбуваються в гальванічному елементі, який складається з електродів 1 *M* $CuSO_4$ | Cu і 1 *M* $AgNO_3$ | Ag.

2. Які процеси відбуваються під час роботи свинцевого акумулятора? Чому в холодну погоду легше замерзає рідина в розрядженому акумуляторі, ніж у щойно зарядженому?

§ 10.7. ЕЛЕКТРОЛІЗ РОЗЧИНІВ І РОЗПЛАВІВ

Електролізом називають сукупність хімічних процесів, що відбуваються під дією електричного струму на електродах, занурених у розчин або розплав електроліту.

Електроліз проводять у спеціальних пристроях — електролізерах, або електролітичних ваннах (рис. 10.8). У розчин або розплав електроліту занурюють два струмопровідних електроди, які сполучають із джерелом електричного струму. Під дією джерела струму на одному з електродів виникає надлишок електронів (негативний електрод, позначається знаком «—»), на другому — нестача електронів (позитивний електрод, позначається знаком «+»). В електричному полі іони, що містяться у розчині або розплаві внаслідок дисоціації електроліту, набувають спрямованого руху: катіони переміщуються до негативного електрода, аніони — до позитивного.

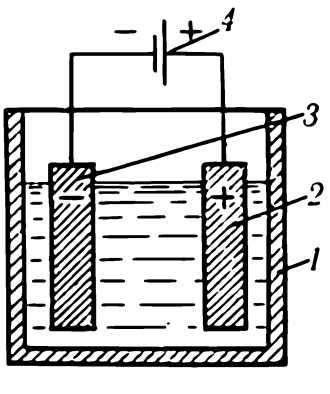


Рис. 10.8. Схема електролізера:
1 — посудина з розчином або розплавом електроліту; *2* — анод; *3* — катод; *4* — джерело струму

Частинки з розчину або розплаву (іони, молекули), що перебувають поблизу негативного електрода, прий-

мають електрони, тобто відновлюються. Електрод, на якому відбувається відновлення, називається катодом. Частинки, що перебувають поблизу позитивного електрода, віддають електрони, тобто окислюються. Електрод, на якому відбувається окислення, називається анодом.

Електролізу можуть піддаватися і розчини, і розплави речовин, зокрема розплави солей і лугів.

Електродами для електролізу можуть бути різні електропровідні матеріали. В ході електролізу електроди можуть залишатись без змін, тобто не окислюватись під дією електричного струму. Такі електроди називаються інертними (нерозчинними). Як матеріал для інертних анодів звичайно використовують платину або графіт. Існують також аноди, що окислюються (розчинні), наприклад мідні і нікелеві. Електроди обох типів застосовуються на практиці.

Електроліз розплавів з інертним анодом. Під час електролізу розплавленої солі або лугу з інертним анодом на катоді завжди відновлюються катіони металу, а на інертному аноді окислюються аніони кислотного залишку (електроліз розплаву солей) або гідроксид-аніони (електроліз розплавів лугів). Розглянемо конкретні приклади електролізу розплавів з інертними анодами.

1) Електроліз розплаву хлориду калію. У розплаві сіль дисоціює на іони:

$$KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-.$$

На катоді відновлюються катіони калію, на аноді окислюються хлорид-іони:

$$\text{Катод } (-)\ K^+ + e^- = K;$$
$$\text{Анод } (+)\ 2Cl^- - 2e^- = Cl_2.$$

Зрівнявши число електронів, що беруть участь у катодному й анодному процесах, можна записати сумарну реакцію:

$$2K^+ + 2Cl^- \xrightarrow{\text{Електроліз}} 2K + Cl_2, \text{ або } 2KCl \xrightarrow{\text{Електроліз}} 2K + Cl_2.$$

Отже, під час електролізу розплаву KCl на катоді виділятиметься металічний калій, на аноді — хлор.

2) Електроліз розплаву сульфату натрію. У розплаві сіль дисоціює на іони:

$$Na_2SO_4 \rightleftharpoons 2Na^+ + SO_4^{2-}.$$

На електродах відбувається відновлення Na^+ і окислення SO_4^{2-}:

$$\begin{array}{l|l} \text{Катод } (-)\ Na^+ + e^- = Na & 4 \\ \text{Анод } (+)\ 2SO_4^{2-} - 4e^- = 2SO_3 + O_2 & 1 \end{array}$$

$$4Na^+ + 2SO_4^{2-} \xrightarrow{\text{Електроліз}} 4Na + 2SO_3 + O_2,$$

$$\text{або } Na_2SO_4 \xrightarrow{\text{Електроліз}} 4Na + 2SO_3 + O_2.$$

3) Електроліз розплаву гідроксиду калію. Рівняння дисоціації гідроксиду:

$$KOH \rightleftharpoons K^+ + OH^-.$$

Рівняння реакцій, що відбуваються на електродах:

$$\begin{array}{l|l} \text{Катод } (-)\ K^+ + e^- = K & 4 \\ \text{Анод } (+)\ 4OH^- - 4e^- = 2H_2O + O_2 & 1 \end{array}$$

$$4K^+ + 4OH^- \xrightarrow{\text{Електроліз}} 4K + 2H_2O + O_2,$$

$$\text{або } 4KOH \xrightarrow{\text{Електроліз}} 4K + 2H_2O + O_2.$$

Отже, під час електролізу розплавів солей та лугів на катоді осаджується метал, що має важливе практичне значення.

Електроліз водних розчинів з інертним анодом. Під час електролізу водних розчинів електролітів на електродах одночасно з розряджанням катіонів і аніонів або замість них можуть відновлюватись або окислюватись молекули води.

Щоб визначити, які частинки беруть участь у катодному процесі, зручно скористатися рядом стандартних електродних потенціалів (див. додаток 5). Залежно від значення електродного потенціалу можливі три варіанти перебігу електролізу:

1) якщо в розчині містяться потенціалвизначальні іони електродів з $E^0 < -1{,}18$ В, наприклад іони K^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, то вони не відновлюватимуться у водному розчині, оскільки легше, ніж вони, відновлюються молекули води:

$$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-;$$

2) якщо в розчині містяться іони H^+, Cu^{2+}, Ag^+ та інших електродів з $E^0 > 0$, то вони легко відновлюються, наприклад:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu;$$

3) у розчині, що містить потенціалвизначальні іони електродів з $-1{,}18$ В $< E^0 < 0$, при електролізі відбуваються паралельно два процеси — відновлення катіонів металу і молекул води, наприклад:

$$Cd^{2+} + 2e^- = Cd;\ 2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-.$$

При цьому більша частина з усієї кількості електрики витрачається, як правило, на відновлення іонів металу.

В а н о д н о м у п р о ц е с і можуть брати участь аніони деяких безкисневих кислот Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-} та гідроксид-іони OH^- (розряджаються тільки ці аніони), наприклад:

$$2I^- - 2e^- = I_2;\ 4OH^- - 4e^- = 2H_2O + O_2.$$

Якщо в розчині містяться аніони F^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, CO_3^{2-} та деякі інші, то окисленню піддається тільки вода:

$$2H_2O - 4e^- = 4H^+ + O_2.$$

Розглянемо кілька прикладів електролізу водних розчинів електролітів з нерозчинними анодами.

1) Електроліз водного розчину хлориду міді (II) з графітовими електродами. У водному розчині сіль дисоціює на іони:

$$CuCl_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Cl^-.$$

Оскільки $E^0(Cu^{2+} \mid Cu) = 0{,}34$ В, то на катоді відновлюватимуться тільки іони міді; на аноді окислюватимуться хлорид-іони:

$$\begin{array}{l} \text{Катод } (-)\ Cu^{2+} + 2e^- = Cu\downarrow \\ \underline{\text{Анод } (+)\ 2Cl^- - 2e^- = Cl_2\uparrow} \\ CuCl_2 \xrightarrow{\text{Електроліз}} Cu + Cl_2. \end{array}$$

2) Електроліз водного розчину сульфату нікелю (II) з інертним анодом. Рівняння дисоціації солі:

$$NiSO_4 \rightleftharpoons Ni^{2+} + SO_4^{2-}.$$

Оскільки $E^0(Ni^{2+} \mid Ni) = -0{,}25$ В, на катоді відбуватимуться два процеси — відновлення катіонів нікелю і молекул води; на аноді окислюватиметься вода:

$$\begin{array}{c} \text{Катод } (-)\ Ni^{2+} + 2e^- = Ni;\ 2H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2\uparrow \\ \text{Анод } (+)\ 2H_2O - 4e^- = 4H^+ + O_2. \end{array}$$

Сумарну реакцію у цьому прикладі записати не можна, оскільки невідомо, яка частина із загальної кількості електрики витрачається на відновлення води, а яка — на розряджання іонів нікелю.

3) Електроліз водного розчину нітрату калію з інертним анодом. Рівняння дисоціації солі:

$$KNO_3 \rightleftharpoons K^+ + NO_3^-.$$

Оскільки $E^0(K^+ \mid K) = -2{,}91$ В, катіони K^+ не відновлюватимуться, аніони NO_3^- не окислюватимуться у водних розчинах. В результаті на катоді і на аноді будуть відновлюватись і окислюватись молекули води, а електроліт (сіль) необхідний тільки для забезпечення електропровідності розчину. Рівняння реакцій, що відбуваються на електродах:

$$\begin{array}{l|l} \text{Катод } (-)\ 2H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2 & 2 \\ \text{Анод } (+)\ 2H_2O - 4e^- = 4H^+ + O_2 & 1 \end{array}$$

$$6H_2O \xrightarrow{\text{Електроліз}} 4OH^- + 4H^+ + 2H_2 + O_2,$$

$$\text{або } 2H_2O \xrightarrow{\text{Електроліз}} 2H_2 + O_2.$$

4) Електроліз водного розчину гідроксиду натрію з інертним анодом. Рівняння дисоціації лугу в розчині:

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-.$$

Оскільки $E^0(Na^+ \mid Na) = -2{,}71$ В, на катоді відновлюватимуться молекули води, а на аноді окислюватимуться OH^--іони:

$$\begin{array}{l|l} \text{Катод } (-)\ 2H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2 & 2 \\ \text{Анод } (+)\ 4OH^- - 4e^- = 2H_2O + O_2 & 1 \end{array}$$

$$4H_2O + 4OH^- \xrightarrow{\text{Електроліз}} 4OH^- + 2H_2O + 2H_2 + O_2$$

$$\text{або } 2H_2O \xrightarrow{\text{Електроліз}} 2H_2 + O_2.$$

Електроліз з розчинним анодом. Іноді електроліз проводять з електродами з металів, які в ході процесу можуть окислюватись (розчинятись). Як такі електроди-метали використовуються, наприклад, мідь, нікель, кобальт, кадмій, олово. У цьому випадку на аноді відбувається окислення металу, а процес на катоді відбувається так само, як і під час електролізу з інертними анодами. Слід тільки враховувати можливість появи у розчині нових катіонів при окисленні анода.

Як приклад розглянемо електроліз водного розчину сульфату кадмію з кадмієвими електродами. За даними додатка 5 $E^0(Cd^{2+} \mid Cd) = -0{,}40$ В. Отже, на катоді відновлюватимуться іони Cd^{2+} і молекули води, а на аноді окислюватиметься матеріал анода — кадмій:

$$\begin{array}{l} \text{Катод } (-)\ Cd^{2+} + 2e^- = Cd; \\ \qquad\qquad 2H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2; \\ \text{Анод } (+)\ Cd - 2e^- = Cd^{2+}. \end{array}$$

Отже, метал, що розчиняється на аноді (розчинний анод), знову осаджується на катоді.

Застосування електролізу в промисловості. Електроліз знаходить широке застосування в багатьох галузях промисловості.

У хімічній промисловості електроліз використовують для добування багатьох речовин: водню, кисню, хлору, фтору, хлорної кислоти $HClO_4$, перманганату калію $KMnO_4$ та інших неорганічних і органічних сполук. Наприклад, для добування фтору проводять електроліз фтороводню:

$$\text{Катод } (-)\ 2H^+ + 2e^- = H_2;$$
$$\underline{\text{Анод } (+)\ 2F^- - 2e^- = F_2;}$$
$$2HF \xrightarrow{\text{Електроліз}} H_2 + F_2.$$

У металургії електроліз застосовують для добування та очистки металів. Наприклад, електролізом водних розчинів солей добувають цинк, кадмій, марганець, нікель, олово, залізо. Цей метод широко використовують для добування металів з високим ступенем чистоти електролітичною очисткою технічних металів. Електролізом розплавів сполук добувають алюміній, магній, натрій, кальцій та інші метали.

Для очистки технічних металів використовують метод електрорафінування, що базується на електролізі з розчинним анодом (див. § 10.2). Наприклад, зразок технічної міді, що підлягає очистці, вміщують в електролізер з розчином сульфату міді (II) і підключають до нього позитивний полюс джерела струму; мідь стає анодом. Як катод використовується очищена мідь. В ході електролізу технічна мідь (анод) окислюється з утворенням катіонів міді (II), які переміщуються до катода і відновлюються. В результаті на катоді осаджується чистий метал (електролітична мідь).

Крім міді методом електрорафінування очищають нікель, кобальт, кадмій, а електрорафінуванням у розплавах — алюміній і магній.

За допомогою електролізу наносять металічні захисні і декоративні покриття з хрому, нікелю, цинку, кадмію, міді та інших металів. Ця область застосування електролізу називається гальваностегією. Електроліз застосовують також для виготовлення деталей потрібної форми (електрохімічна обробка металів).

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій, що відбуваються під час електролізу розплавів броміду калію, карбонату натрію і хлориду магнію.

2. Напишіть рівняння реакцій, що відбуваються на електродах під час електролізу з інертними анодами водних розчинів йодиду калію, нітрату срібла, сірчаної кислоти, хлориду олова (II).

§ 10.8. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

На практиці під час експлуатації виробів з металів та їхніх сплавів доводиться стикатися з явищем руйнування їх під дією зовнішнього середовища. Руйнування металів і сплавів внаслідок взаємодії їх з навколишнім середовищем називається **корозією**.

Корозія металів наносить великих економічних збитків. В результаті корозії металів виходять з ладу устаткування, машини, механізми, руйнуються металічні конструкції. Особливо інтенсивно піддається корозії апаратура хімічної промисловості, яка контактує з агресивними хімічними середовищами. Тому розробка методів захисту металів від корозії — важлива проблема сучасної хімії.

Корозійне руйнування може поширюватись на всю поверхню металу — суцільна, або загальна, корозія — та окремі ділянки — місцева, або локальна, корозія. Залежно від механізму процесу розрізняють хімічну та електрохімічну корозію.

Хімічна корозія. Хімічна корозія розвивається при контакті металу з розчинами неелектролітів або з газами при високих температурах (її називають також **газовою** корозією). Це поширений вид корозії апаратури у хімічній промисловості.

Під час хімічної корозії відбувається безпосереднє окислення металу окислювачами — компонентами навколишнього середовища.

Найнебезпечнішими для металів компонентами газового середовища є кисень O_2, водяна пара H_2O, оксид вуглецю (IV) CO_2, оксид сірки (IV) SO_2. Корозійне руйнування заліза та його сплавів в атмосфері кисню зумовлене перебігом реакції

$$4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3.$$

З підвищенням температури швидкість газової корозії зростає.

Електрохімічна корозія. Часто корозія металу розвивається при контакті його з розчинами електролітів.

На практиці цей випадок має місце при зануренні металевих виробів у водні розчини, морську воду, у грунт з протічними грунтовими водами, при конденсації на металі вологи з атмосфери. Така корозія відбувається, як правило, за електрохімічним механізмом.

Під час електрохімічної корозії на металі відбуваються одночасно два процеси — окислення металу *Me* (анодний процес):

$$Me - ze^- = Me^{z+}$$

і відновлення окислювачів — компонентів середовища Ox (катодний процес):

$$Ox + ze^- = Red\ *.$$

В результаті окислення металу відбувається його розчинення.

Як правило, окислювачами у водних розчинах у кислому середовищі є іони водню H^+ або розчинений у воді кисень повітря. Так, корозія у кислому середовищі супроводжується таким катодним процесом:

$$2H^+ + 2e^- = H_2.$$

Катодний процес під час корозії з участю кисню відбувається за рівнянням

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-.$$

Як приклад розглянемо реакції, що відбуваються під час електрохімічної корозії заліза. Якщо корозія відбувається в розчині кислоти (pH<7), то відбуваються такі реакції:

$$\begin{array}{l|l} Fe - 2e^- = Fe^{2+} & 1 \\ 2H + 2e^- = H_2 & 1 \end{array}$$

$$Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2.$$

Корозія заліза в нейтральному або лужному середовищі характеризується такими реакціями:

$$\begin{array}{r|l} Fe - 2e^- = Fe^{2+} & 2 \\ O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^- & 1 \end{array}$$

$$2Fe + O_2 + 2H_2O = 2Fe(OH)_2.$$

Гідроксид заліза (II), що утворюється, легко окислюється киснем повітря:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3.$$

* Символ «Ox» означає «окислювач» (від англ. oxidator), «Red» — «відновник» (від англ. reductor).

Продукт корозії заліза — бура іржа є складною сумішшю гідроксидів заліза (II) і заліза (III), продуктів їх розкладання і взаємодії з оксидом вуглецю (IV) та іншими речовинами навколишнього середовища.

Метали, що мають позитивний стандартний електродний потенціал (див. додаток 5), піддаються корозії тільки за участю кисню в усіх середовищах. Наприклад, процес корозії міді у середовищі з будь-якою кислотністю відбувається згідно з такими рівняннями:

$$\begin{array}{r|l} Cu - 2e^- = Cu^{2+} & 2 \\ O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^- & 1 \end{array}$$

$$2Cu + O_2 + 2H_2O = 2Cu(OH)_2.$$

Електрохімічна корозія має багато різновидів. Основними з них є:

а) атмосферна корозія, що відбувається на поверхні металу під дією сконденсованої вологи. Ця волога розчиняє домішки з повітря: оксиди азоту, оксид сірки (IV), хлороводень тощо, які прискорюють корозію; б) грунтова корозія, що відбувається при контакті металів з грунтовими водами (трубопроводи, кабелі, рейки); в) морська корозія, що відбувається при контакті металів з морською водою (обшивка кораблів, устаткування, що застосовується в портах).

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій, які відбуватимуться, якщо сплав заліза з вуглецем (сталь) помістити: а) у кисле середовище; б) у нейтральне середовище.

2. Які продукти утворюються при корозії цинку в грунті (нейтральне середовище)? Напишіть рівняння реакцій утворення цих продуктів.

§ 10.9. ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ

Для запобігання корозії використовується комплекс протикорозійних заходів, який охоплює захист металічних поверхонь різними методами, застосування спеціальних сплавів з підвищеною корозійною стійкістю, обробку робочого середовища речовинами, що знижують його корозійну активність.

Нанесення металічних покрить. Для захисту металів від корозії широко застосовують покриття з цинку, нікелю, хрому, свинцю, олова, міді, кадмію та інших металів. Наприклад, для захисту від корозії заліза та його спла-

вів використовують цинкові покриття, що мають досить високу механічну міцність. Крім того, такі покриття забезпечують електрохімічний захист. Якщо суцільність цинкового покриття порушується, то виникає електрохімічне коло: Zn | O_2, H_2O | Fe. Цинк, електродний потенціал якого має більш негативне значення, буде розчинятися, залізо — ні.

З оцинкованого заліза виготовляють жерсть для покрівлі будинків, багато промислових і побутових виробів.

Деякі металічні покриття (для заліза — олов'яні, нікелеві) захищають метал тільки механічно.

Нанесення неметалічних покрить. Ефективний захист металів від корозії забезпечують різні лакофарбові покриття. Для створення таких покрить використовуються лаки, фарби, полімери. Ці покриття характеризуються високою водостійкістю. Вони забезпечують механічний захист металів від корозії.

Легування металів. Для поліпшення властивостей металів, у тому числі і для забезпечення їхньої корозійної стійкості, до складу сплавів вводять різні речовини (легуючі добавки). Так, корозійну стійкість сталі можна підвищити введенням хрому, нікелю, молібдену. Корозійна стійкість міді зростає при добавлянні берилію та алюмінію. Легування з метою підвищення корозійної стійкості застосовується також для алюмінію, до якого добавляють молібден, хром або нікель.

Електрохімічні методи захисту. Для захисту металічних конструкцій від морської і грунтової корозії до них приєднують протектори — більш активні метали (тобто метали з більш негативним значенням E^0). Це так званий протекторний захист. При такому способі захисту два метали утворюють електрохімічне коло: метал основного устаткування захищений за рахунок процесу окислення (розчинення) протектора. Наприклад, вироби із заліза та його сплавів можна захищати протекторами з цинку або магнію.

Іншим видом електрохімічного захисту є катодний захист. Металічну поверхню, яку захищають, з'єднують з негативним полюсом джерела постійного струму, тобто вона є катодом (рис. 10.9). Позитивний полюс під'єднують до іншого, допоміжного металу, який вміщують у те саме середовище, що й виріб, який захищають, наприклад у грунт. Поверхня основного металу буде захищеною (на ній відновлюватимуться окислювачі з навколишнього середовища), а допоміжний метал буде окислюватись.

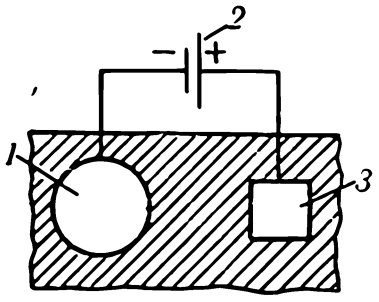


Рис. 10.9. Схема катодного захисту металу: *1* — металевий виріб, який захищають; *2* — джерело струму; *3* — допоміжний метал

Електрохімічні методи найчастіше використовуються для захисту стального устаткування від корозії в морській воді та грунті.

Хімічні методи захисту. Ефективний протикорозійний захист забезпечують хімічні методи, що базуються на використанні інгібіторів корозії — речовин, які гальмують швидкість корозії. Їх вводять у робоче середовище або наносять на метал. Інгібітори адсорбуються на поверхні металу і тим самим запобігають перебігу корозійних процесів. Деякі інгібітори сприяють видаленню кисню (окислювача) з робочого середовища, що також гальмує швидкість корозійного процесу. Як інгібітори корозії застосовують багато неорганічних та органічних речовин та різноманітні суміші речовин.

Задачі

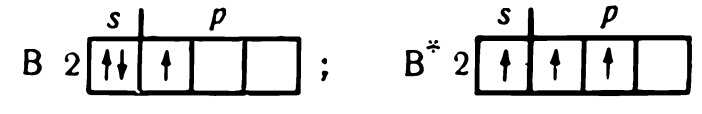
1. Використовуючи значення стандартних електродних потенціалів (див. додаток 5), визначте, які метали можна застосовувати як протектори для захисту від корозії виробу з нікелю.
2. Напишіть рівняння реакцій, які відбуватимуться при захисті залізної конструкції протектором з магнію у нейтральному середовищі.

Розділ 11

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ III ГРУПИ

До головної підгрупи III групи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва входять бор B, алюміній Al, галій Ga, індій In, талій Tl.

Атоми елементів підгрупи в основному стані мають таку будову зовнішньої електронної оболонки: ns^2np^1. На зовнішньому енергетичному рівні атомів є вільні p-орбіталі, що дає змогу атомам переходити у збуджений стан. Наприклад, електронна будова атома бору в основному і збудженому станах така:



Аналогічну електронну будову мають атоми інших елементів підгрупи. У збудженому стані атоми цих елементів утворюють три ковалентних зв'язки або повністю віддають три валентних електрони, виявляючи ступінь окислення +3. Для талію характерний також ступінь окислення +1.

Загальна характеристика елементів головної підгрупи III групи наведена в табл. 11.1.

Таблиця 11.1. **Елементи головної підгрупи III групи**

Показник	B	Al	Ga	In	Tl
Порядковий номер	5	13	31	49	81
Відносна атомна маса	10,811	26,98154	69,723	114,82	204,383
Природні ізотопи	^{10}B, ^{11}B	^{27}Al	^{69}Ga, ^{71}Ga	^{113}In, ^{115}In	^{203}Tl, ^{205}Tl
Електрони зовнішнього енергетичного рівня	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Характерні ступені окислення	+3	+3	+3	+3	+1, +3

Елемент бор належить до неметалів, решта елементів цієї підгрупи — метали.

§ 11.1. БОР

Поширення в природі. Масова частка бору в земній корі становить $3 \cdot 10^{-4}$ %. У вільному стані цей елемент у природі не трапляється. Він входить до складу природних поліборних кислот та їх солей. Найпоширеніший з них мінерал — бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Властивості. Бор утворює кілька алотропічних модифікацій, які відрізняються будовою кристалів. Кристалічні модифікації бору — це чорні або темно-сірі речовини. Кристалічний бор має високу твердість (поступається твердістю лише перед алмазом), низьку електропровідність, яка, однак, різко зростає з підвищенням температури. Бор можна добути в аморфному стані. Аморфний бор — порошок коричневого кольору.

У хімічному відношенні бор досить інертний, його активність зростає з підвищенням температури.

1. Взаємодія з неметалами. Бор згоряє у кисні, утворюючи оксид бору:

$$4B + 3O_2 = 2B_2O_3.$$

За звичайних умов бор реагує з фтором, а при нагріванні — і з іншими галогенами, утворюючи галогеніди, наприклад:

$$2B + 3Cl_2 = 2BCl_3.$$

При температурі понад 1000 °С бор взаємодіє з азотом з утворенням нітриду бору:

$$2B + N_2 = 2BN.$$

З воднем бор безпосередньо не сполучається. Сполуки бору з воднем — б о р а н и, найпростіший з яких B_2H_6 добувають непрямим способом.

2. В з а є м о д і я з м е т а л а м и. Під час сплавляння з металами бор утворює бориди, наприклад борид нікелю:

$$2Ni + B = Ni_2B.$$

3. В з а є м о д і я з в о д о ю. Якщо бор розжарити до червоного кольору, то він реагуватиме з водяною парою:

$$2B + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 3H_2.$$

В результаті реакції утвориться борна кислота H_3BO_3.

4. В з а є м о д і я з к и с л о т а м и. З кислот бор реагує тільки з азотною кислотою

$$B + 3HNO_3 = H_3BO_3 + 3NO_2.$$

З кислотами, що не є сильними окислювачами, бор не взаємодіє.

Оксид бору та борна кислота. Оксид бору B_2O_3 має різні форми. Найчастіше це безбарвна склоподібна речовина. Взаємодіє з водою, утворюючи борну кислоту:

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3.$$

Борна або, точніше, ортоборна кислота є білою кристалічною речовиною, що мало розчиняється у воді. Це дуже слабка кислота, дисоціює незначною мірою тільки за першим ступенем:

$$H_3BO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2BO_3^-.$$

Під час нагрівання борна кислота поступово втрачає воду:

$$H_3BO_3 \rightarrow \underset{\text{Метаборна кислота}}{HBO_2} \rightarrow \underset{\text{Тетраборна кислота}}{H_2B_4O_7} \rightarrow B_2O_3.$$

При нейтралізації борної кислоти гідроксидом натрію або карбонатом натрію утворюється тетраборат натрію (сіль тетраборної кислоти):

$$4H_3BO_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 7H_2O.$$

З водного розчину тетраборат натрію виділяється у вигляді декагідрату $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, що називається бурою. Ця речовина є вихідною для промислового добування борної кислоти за реакцією:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = Na_2SO_4 + 4H_3BO_3.$$

Добування. Бор добувають переважно методом металотермії, відновлюючи оксид бору B_2O_3 натрієм, магнієм або алюмінієм:

$$B_2O_3 + 3Mg = 2B + 3MgO.$$

Використовується також метод відновлення хлориду бору воднем:

$$2BCl_3 + 3H_2 = 2B + 6HCl.$$

Цей метод дає змогу добути чистий кристалічний бор.

Застосування. Бор є компонентом багатьох сплавів. Невеликі добавки бору дають змогу добувати корозійностійкі, механічно міцні і жароміцні сталі. Бором насичують поверхневий шар металів і сплавів. При цьому на поверхні утворюються тверді і міцні бориди металів, внаслідок чого поліпшуються механічна міцність і корозійна стійкість металу.

Бор використовується як напівпровідниковий матеріал. Ізотоп бору ^{10}B здатний захоплювати нейтрони, тому бор входить до складу сплавів, за допомогою яких регулюють швидкості ядерних реакцій.

Великого поширення набули сполуки бору з металами та неметалами. Наприклад, нітрид бору BN з кристалічною решіткою типу алмазу має майже таку твердість, як і в алмазу, але перевершує його за міцністю і термостійкістю. На основі нітриду бору виготовляють високотверді речовини — ельбор, кубоніт. Вони використовуються для виробництва абразивних матеріалів, за допомогою яких виконується механічна обробка (шліфування, полірування, заточування) металів, мінералів, кераміки. Як абразивний матеріал використовується також інша високотверда сполука бору — карбід бору B_4C.

Оксид бору B_2O_3 застосовують для добування бору та у виробництві спеціального скла. Борна кислота H_3BO_3

та бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ використовуються у виробництві скла, кераміки, цементу, фарб, мийних засобів, добрив. Борна кислота виявляє дезинфікуючу дію, її застосовують у медицині. Розчинами бури, що є антисептиком, просочують деревину.

Задачі

1. Бор має два природних ізотопи: ^{10}B та ^{11}B. Визначте масову частку кожного з ізотопів у природному борі, якщо відносна атомна маса цього елемента становить 10.8. *Відповідь:* 20 % ^{10}B і 80 % ^{11}B.

2. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

Оксид бору→Бор→Борна кислота→Бура.

§ 11.2. АЛЮМІНІЙ

Поширення в природі. Алюміній — найпоширеніший метал на Землі: його масова частка в земній корі становить 8,8 %.

Основна маса природного алюмінію входить до складу алюмосилікатів — речовин, головними компонентами яких є оксиди кремнію та алюмінію (див. § 9.4). Алюмосилікати входять до складу багатьох гірських порід і глин. Іншими важливими мінералами алюмінію є боксит $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, кріоліт $Na_3[AlF_6]$, корунд Al_2O_3.

Властивості. Алюміній — це сріблясто-білий метал, який кристалізується в кубічній гранецентрованій решітці. Це легкоплавкий (температура плавлення 660 °С) і легкий (густина 2,7 г/см^3) метал. Він має високу електро- і теплопровідність.

Алюміній — хімічно активний метал. Проте його активність за звичайних умов дещо знижується внаслідок наявності тонкої плівки оксиду, яка завжди утворюється на поверхні металу при контакті його з повітрям.

1. Взаємодія з неметалами. За звичайних умов алюміній реагує з хлором і бромом, наприклад:

$$2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3.$$

При нагріванні алюміній взаємодіє з багатьма неметалами:

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3; \qquad 2Al + 3I_2 = 2AlI_3;$$
$$2Al + N_2 = 2AlN; \qquad 4Al + 3C = Al_4C_3.$$

2. Взаємодія з водою. Завдяки захисній оксидній плівці на поверхні алюміній стійкий у воді. Однак при

видаленні цієї плівки відбувається енергійна взаємодія:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2.$$

3. Взаємодія з кислотами. Алюміній взаємодіє з хлороводневою і розбавленою сірчаною кислотами:

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2;$$

$$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2.$$

Азотна і концентрована сірчана кислоти пасивують алюміній: під дією цих кислот збільшується товщина захисної плівки на металі і він не розчиняється.

4. Взаємодія з лугами. Алюміній взаємодіє з розчинами лугів з виділенням водню і утворенням комплексної солі, наприклад гексагідроксоалюмінату натрію [1]:

$$2Al + 6NaOH + 6H_2O = 2Na_3[Al(OH)_6] + 3H_2.$$

Реакція з лугами відбувається завдяки легкому розчиненню в них оксидної плівки.

5. Відновлення оксидів металів. Алюміній є хорошим відновником багатьох оксидів металів, наприклад:

$$2Al + Cr_2O_3 = Al_2O_3 + 2Cr;$$

$$8Al + 3Fe_3O_4 = 4Al_2O_3 + 9Fe.$$

Ці реакції починаються при високій температурі і відбуваються з виділенням великої кількості теплоти (температура може досягати 2500—3000 °С). Метод відновлення оксидів металів алюмінієм одержав назву алюмінотермії (або алюмотермії). Він є різновидом металотермії (див. § 10.2). Алюмотермічний метод був запропонований російським хіміком М. М. Бекетовим у середині XIX ст.

Оксид і гідроксид алюмінію. Оксид алюмінію, або глинозем, Al_2O_3 — білий порошок. Існують модифікації цього оксиду у вигляді безбарвних кристалів. Оксид алюмінію можна добути, спалюючи метал або прожарюючи гідроксид алюмінію:

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O.$$

Оксид алюмінію практично не розчиняється у воді. Відповідний цьому оксиду гідроксид алюмінію $Al(OH)_3$ добувають непрямим шляхом — дією гідроксиду амонію

[1] Можливе утворення й інших комплексних сполук, наприклад $Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$.

або розчинів лугів, узятих в недостатній кількості, на розчини солей алюмінію:

$$AlCl_3 + 3NH_3 \cdot H_2O = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl.$$

Оксид і гідроксид алюмінію є амфотерними сполуками, тобто виявляють як основні, так і кислотні властивості. Основні властивості цих сполук виявляються у реакціях з кислотами:

$$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O;$$
$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O.$$

Кислотні властивості оксид і гідроксид алюмінію виявляють у реакціях з лугами в розчинах:

$$Al_2O_3 + 6KOH + 3H_2O = 2K_3[Al(OH)_6];$$
$$Al(OH)_3 + 3KOH = K_3[Al(OH)_6]$$

або при сплавлянні оксиду з лугом:

$$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O.$$

Солі алюмінію. Алюміній утворює солі з усіма неорганічними кислотами. Алюмінієві солі сильних кислот, такі як $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$, у водних розчинах гідролізуються значною мірою:

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+,$$

тому розчини солей алюмінію і сильних кислот мають кислу реакцію. Солі алюмінію і слабких кислот, наприклад сульфід Al_2S_3, карбонат $Al_2(CO_3)_3$, гідролізуються ще більшою мірою, іноді гідроліз є необоротним, наприклад:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S.$$

Алюміній утворює подвійні солі, наприклад $KAl(SO_4)_2 \times \times 12H_2O$ — алюмокалієві галуни.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій, які підтверджують амфотерний характер оксиду і гідроксиду алюмінію.

2. Визначте об'єм водню (нормальні умови), який утворюється під час розчинення у надлишку розчину лугу 200 г суміші алюмінію та його оксиду. Масова частка оксиду в суміші становить 46 %. *Відповідь:* 134,4 л.

3. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

$$Al_2O_3 \rightarrow Al \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3.$$

Напишіть рівняння в скороченій іонній формі.

§ 11.3. ВИРОБНИЦТВО АЛЮМІНІЮ. ЗАСТОСУВАННЯ АЛЮМІНІЮ ТА ЙОГО СПОЛУК

Виробництво алюмінію. Алюміній добувають електролітичним методом. Він не може бути виділений з водних розчинів солей, оскільки є дуже активним металом [$E^0(Al^{3+} \mid Al) = -1{,}66$ В]. Тому основним промисловим методом добування металічного алюмінію є електроліз розплаву, що містить оксид алюмінію Al_2O_3 і кріоліт $Na_3[AlF_6]$. Кріоліт є розчинником: у його розплаві розчиняється оксид алюмінію. Процес добування алюмінію відбувається при температурі близько 950 °С.

На рис. 11.1 зображено принципову схему електролізера, який використовують для добування металу. Це стальна ванна, викладена зсередини вогнетривкою цеглою та графітовими блоками. Блок графіту, що знаходиться на дні печі, є катодом. Над ним у процесі електролізу збирається рідкий алюміній і періодично відводиться з ванни. Анодами є електроди також з графіту, які згоряють в міру перебігу електролізу. Тому вони поступово опускаються вниз.

У піч вводять кріоліт, розплавляють, потім розчиняють оксид алюмінію. Сировина мусить бути добре зневоднена, оскільки при наявності води кріоліт може повністю гідролізуватися:

$$2Na_3[AlF_6] + 3H_2O = Al_2O_3 + 6NaF + 6HF$$

і в результаті електролізу на катоді замість алюмінію виділятиметься водень (див. § 10.7).

У розплавленому кріоліті оксид алюмінію дисоціює на іони:

$$Al_2O_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + AlO_3^{3-}.$$

Умови електролізу добираються такими, щоб на катоді розряджалися тільки катіони Al^{3+}. При цьому на аноді окислюватимуться іони AlO_3^{3-}. Рівняння електродних процесів:

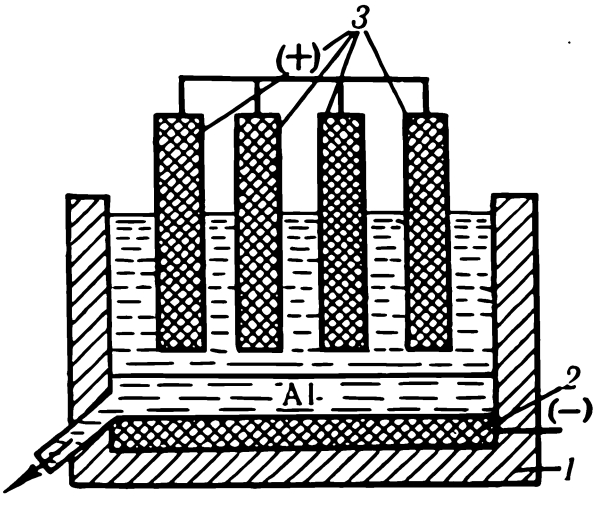


Рис. 11.1. Схема електролізера для добування алюмінію:
1 — корпус електролітичної ванни; *2* — графітовий катод; *3* — графітові аноди

Катод (—) $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$ | 4

Анод (+) $4AlO_3^{3-} - 12e^- \rightarrow 2Al_2O_3 + 3O_2$ | 1

$$4Al^{3+} + 4AlO_3^{3-} \xrightarrow{\text{Електроліз}} 4Al + 2Al_2O_3 + 3O_2$$

або $2Al_2O_3 \xrightarrow{\text{Електроліз}} 4Al + 3O_2$.

Кисень, що утворюється, спалює графітові аноди:

$$C + O_2 = CO_2, \text{ або } 2C + O_2 = 2CO.$$

Добутий технічний алюміній піддають очистці.

Найважливішим методом очистки алюмінію є електрорафінування — електроліз розплавів солей з розчинним анодом. Схему установки для електролітичної очистки алюмінію показано на рис. 11.2. Анод знаходиться на дні електролізера. Він складається з графітового блока і неочищеного алюмінію, сплавленого з міддю. Алюміній, який піддають очистці, спеціально сплавляють з міддю, щоб він був важчим за електроліт і містився на дні ванни. Електролітом є суміш розплавлених солей (AlF_3, NaF, $BaCl_2$). Густина цієї суміші менша, ніж у сплаву міді з алюмінієм, але більша, ніж у чистого алюмінію, тому електроліт розміщується над шаром технічного алюмінію. Над електролітом знаходиться графітовий катод. Чистий алюміній виділяється в рідкому стані на графітовому катоді і залишається вгорі електролізера, оскільки має найменшу густину з усіх рідких компонентів, що знаходяться в електролізері.

Умови електролізу такі, що на аноді розчиняється, а на катоді утворюється тільки алюміній. Домішки інших металів мають більш позитивний електродний потенціал (заліза, міді, титану), не розчиняються і не виділяються на катоді. Схема електролізу:

Анод (+) $Al - 3e^- = Al^{3+}$;

Катод (—) $Al^{3+} + 3e^- = Al$.

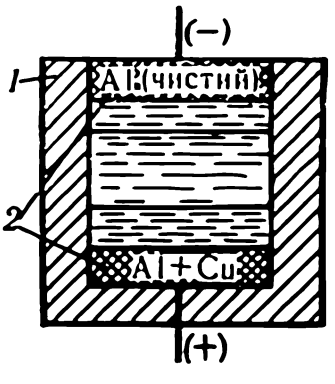


Рис. 11.2. Схема електролізера для рафінування алюмінію:

1 — корпус електролітичної ванни; *2* — графітові блоки

Методом електрорафінування можна добути алюміній з масовою часткою домішок менш як 0,1 %.

Застосування. Металічний алюміній широко використовується у промисловості, за обсягом виробництва

серед металів він посідає друге місце після заліза. Основна маса алюмінію йде на виготовлення алюмінієвих сплавів. Нижче розглянуті найважливіші з них.

Дуралюмін (дюралюміній, дюраль) — сплав алюмінію, що містить мідь (масова частка 1,4—13 %) і невеликі кількості магнію, марганцю та інших компонентів. Дуралюміни — легкі міцні та корозійностійкі сплави. Використовуються як конструкційний матеріал в авіа- та машинобудуванні.

Магналін — сплав алюмінію з магнієм (5—13 %). Використовується в авіа- та машинобудуванні, у будівництві. Магналін стійкий проти корозії в морській воді, тому його застосовують у суднобудуванні.

Силумін — сплав алюмінію, що містить кремній. Силумін добре піддається литтю, з нього можна виготовляти тонкостінні і складні за формою вироби. Цей сплав використовується в автомобіле-, авіа- та машинобудуванні, виробництві точних приладів.

Металічний алюміній широко використовується в металургії. При виплавленні сталі алюміній добавляють як розкислювач для видалення з неї надлишкового кисню. Алюміній застосовують для алюмотермічного добування багатьох металів (кальцію, літію, барію, марганцю, хрому).

Суміш порошків алюмінію і оксиду заліза (Fe_2O_3 або Fe_3O_4), що має назву термі т, використовується для зварювання стальних виробів (трубопроводів, рейок). Під час горіння термітної суміші відбувається реакція із значним виділенням теплоти:

$$8Al + 3Fe_3O_4 = 4Al_2O_3 + 9Fe + 1352 \text{ кДж}.$$

За рахунок теплоти, що виділяється, температура може досягати 3500 °С.

Алюміній — пластичний метал, тому з нього виготовляють тонку фольгу, яка використовується у виробництві радіотехнічних виробів (конденсаторів) і для упаковки товарів. З алюмінію виготовляють проводи, фарби «під срібло», а з алюмінієвих сплавів виробляють багато предметів побуту.

Оксид алюмінію Al_2O_3 застосовують для добування алюмінію, як вогнетривкий матеріал, у виробництві кераміки. Кристалічний Al_2O_3 — корунд є абразивним матеріалом. Деякі природні різновиди корунду (рубін, сапфір) є коштовними каменями, використовуються в ювелірній справі.

Алюмокалієві галуни $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ та алюмоамонійні галуни $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ використовуються для дублення шкір, як протрава при фарбуванні тканини, у виробництві паперу, в медицині та фотографії.

Кріоліт $Na_3[AlF_6]$ застосовують для добування алюмінію та при виготовленні кераміки і емалей.

§ 11.4. ГАЛІЙ, ІНДІЙ, ТАЛІЙ

Поширення в природі. Галій, індій і талій є рідкісними і розсіяними елементами, масові частки в земній корі становлять відповідно $1{,}5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-5}$ і $3 \cdot 10^{-4}$ %. Вони трапляються у вигляді домішок до природних сполук цинку, свинцю, заліза.

Властивості. Галій, індій і талій — м'які сріблясто-білі метали. Температура плавлення цих металів становить 29,8 °С (Ga), 156,4 °С (In) та 304 °С (Tl). Галій відрізняється від інших елементів підгрупи низькою температурою плавлення.

Вступаючи в хімічну взаємодію, галій і індій утворюють сполуки в ступенях окислення +3, талій — +1 і +3.

1. Взаємодія з неметалами. Галій, індій і талій взаємодіють з галогенами, киснем, сіркою, наприклад:

$$2Ga + 3Cl_2 = 2GaCl_3; \quad 4In + 3O_2 = 2In_2O_3.$$

Реакції з хлором і бромом відбуваються в кімнатних умовах, з іншими неметалами — при нагріванні.

2. Взаємодія з кислотами. Галій і індій розчиняються в розбавлених і концентрованих неорганічних кислотах, утворюючи солі галію (III) і індію (III), наприклад:

$$2Ga + 6HCl = 2GaCl_3 + 3H_2;$$

$$In + 6HNO_3 = In(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O.$$

Талій практично не розчиняється в хлороводневій і сірчаній кислотах внаслідок утворення на його поверхні плівок малорозчинних сполук TlCl або Tl_2SO_4. Талій розчиняється в азотній кислоті:

$$3Tl + 4HNO_3 = 3TlNO_3 + NO + 2H_2O.$$

3. Взаємодія з лугами. Як і алюміній, галій і індій можуть розчинятися в концентрованих розчинах лугів:

$$2Ga + 6NaOH + 6H_2O = 2Na_3[Ga(OH)_6] + 3H_2.$$

Талій з лугами не реагує. Галій, індій і талій не реагують з водою.

Оксиди і гідроксиди. Галій, індій і талій утворюють оксиди і гідроксиди, в яких метали мають ступінь окислення +3: Ga_2O_3 і $Ga(OH)_3$ — амфотерні сполуки; In_2O_3 і $In(OH)_3$ — амфотерні сполуки з переважанням основних властивостей; Tl_2O_3 і $Tl(OH)_3$ — основні сполуки.

Як видно, при переході від галію до талію спостерігається підсилення основних властивостей оксидів і гідроксидів. Амфотерний характер оксидів і гідроксидів галію і індію виявляється у реакціях з лугами і кислотами, наприклад:

$$2Ga(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Ga_2(SO_4)_3 + 6H_2O;$$
$$Ga(OH)_3 + 3KOH = K_3[Ga(OH)_6].$$

Талій утворює також оксид Tl_2O, у якому ступінь окислення металу дорівнює +1. Цей оксид може взаємодіяти з водою:

$$Tl_2O + H_2O = 2TlOH.$$

TlOH — розчинна у воді сильна основа (луг).

Застосування. Усі три метали використовують для добування сплавів. Наприклад, галій і індій входять до складу легкоплавких сплавів і припоїв. Індій міститься у сплавах, що застосовуються в ядерних реакторах для регулювання швидкості реакцій. Талій добавляють у сплави, які застосовуються для виготовлення підшипників. Сплави, що містять талій, мають високу корозійну стійкість; сплав 70 % Pb, 20 % Sn і 10 % Tl не розчиняється навіть у хлороводневій і азотній кислотах.

Галій, індій і талій використовують для добування напівпровідникових матеріалів. Індій наносять на метали як захисне покриття.

Сполуки талію *отруйні,* їх застосовують у сільському господарстві як пестициди.

Розділ 12

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ II ГРУПИ

Головну підгрупу II групи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва складають берилій Be, магній Mg, кальцій Ca, стронцій Sr, барій Ba і радій Ra.

Атоми цих елементів мають на зовнішньому енергетичному рівні два *s*-електрони: ns^2. У хімічних реакціях атоми елементів підгрупи легко віддають обидва електрони зовнішнього енергетичного рівня і утворюють сполуки, в яких ступінь окислення елемента дорівнює +2.

Загальну характеристику елементів головної підгрупи II групи наведено в табл. 12.1.

Усі елементи цієї підгрупи належать до металів. Кальцій, стронцій, барій і радій називаються лужно-земельними металами.

§ 12.1. БЕРИЛІЙ, МАГНІЙ І ЛУЖНО-ЗЕМЕЛЬНІ МЕТАЛИ

Поширення в природі. Масові частки берилію, магнію і лужно-земельних металів у земній корі становлять: $6 \cdot 10^{-4}$ % (Be), 2,10 % (Mg), 3,60 % (Ca), 0,04 % (Sr), 0,05 % (Ba), $1 \cdot 10^{-10}$ % (Ra). У вільному стані ці метали в природі не зустрічаються.

До найбільш поширених елементів належать кальцій і магній. Основними кальцієвмісними мінералами є кальцит $CaCO_3$ (його різновиди — вапняк, крейда, мармур), ангідрит $CaSO_4$, гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, флюорит CaF_2 і фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$. Магній входить до складу мінералів магнезиту $MgCO_3$, доломіту $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, карналіту $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Сполуки магнію у великих кількостях містяться в морській воді.

Таблиця 12.1. **Елементи головної підгрупи II групи**

Показник	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Порядковий номер	4	12	20	38	56	88
Відносна атомна маса	9,01218	24,305	40,078	87,62	137,33	226,025*
Природні ізотопи	^{9}Be	^{24}Mg — ^{26}Mg	^{40}Ca, ^{42}Ca — ^{44}Ca, ^{46}Ca, ^{48}Ca	^{84}Sr, ^{86}Sr — ^{88}Sr	^{130}Ba, ^{132}Ba, ^{134}Ba — ^{138}Ba	^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra
Електрони зовнішнього енергетичного рівня	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Характерні ступені окислення	+2	+2	+2	+2	+2	+2

* Маса найбільш стабільного природного ізотопу.

Берилій трапляється в природі у складі мінералу берилу $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, забарвлені різновиди якого — смарагди і аквамарини — належать до коштовних каменів.

Стронцій і барій утворюють сульфатні $BaSO_4$ і $SrSO_4$ та карбонатні $BaCO_3$ і $SrCO_3$ природні мінерали. Радій трапляється в природних радіоактивних речовинах.

Властивості. Берилій, магній, кальцій, барій і радій — метали сріблясто-білого кольору. Стронцій має золотистий колір. Ці метали легкі, особливо низьку густину мають кальцій, магній і берилій: відповідно 1,54; 1,74 і 1,85 г/см^3.

Радій є радіоактивним хімічним елементом.

Берилій, магній і особливо лужно-земельні елементи — хімічно активні метали. Вони є сильними відновниками. З металів цієї підгрупи дещо менш активний берилій, що зумовлено утворенням на поверхні цього металу захисної оксидної плівки.

1. Взаємодія з простими речовинами. Берилій, магній та лужно-земельні метали легко взаємодіють з киснем і сіркою, утворюючи оксиди і сульфіди, наприклад:

$$2Be + O_2 = 2BeO;\ Ca + S = CaS.$$

Берилій і магній реагують з киснем і сіркою при нагріванні, решта металів — за звичайних умов.

Усі метали цієї підгрупи легко реагують з галогенами, наприклад:

$$Mg + Cl_2 = MgCl_2.$$

При нагріванні берилій, магній і лужно-земельні метали реагують з воднем, азотом, вуглецем, кремнієм та іншими неметалами, наприклад:

$$\underset{\text{Гідрид кальцію}}{Ca + H_2 = CaH_2};\qquad \underset{\text{Нітрид магнію}}{3Mg + N_2 = Mg_3N_2};\qquad \underset{\text{Карбід кальцію}}{Ca + 2c = CaC_2}.$$

Карбід кальцію — безбарвна кристалічна речовина. Технічний карбід, що містить різні домішки, може бути сірого, коричневого або навіть чорного кольору.

Карбід кальцію розкладається водою з утворенням газу ацетилену C_2H_2 — важливого продукту хімічної промисловості:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Розплавлені метали можуть сполучатися з іншими металами, утворюючи інтерметалічні сполуки, наприклад $CaSn_3$, Ca_2Sn.

2. Взаємодія з водою. Берилій не взаємодіє з водою, оскільки реакції перешкоджає захисна плівка оксиду на поверхні металу. Магній реагує з водою тільки при нагріванні:

$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2.$$

Решта металів активно взаємодіють з водою за звичайних умов, наприклад:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2.$$

3. Взаємодія з кислотами. Берилій, магній і лужно-земельні метали взаємодіють з хлороводневою та розбавленою сірчаною кислотами з виділенням водню:

$$Be + 2HCl = BeCl_2 + H_2.$$

Розбавлену азотну кислоту метали відновлюють переважно до аміаку або нітрату амонію (реакція з берилієм без нагрівання йде повільно), наприклад:

$$4Ca + 10HNO_3\ (розб.) = 4Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

У концентрованих азотній і сірчаній кислотах (без нагрівання) берилій пасивується, решта металів реагують з цими кислотами. Основними продуктами відновлення концентрованих кислот є H_2S (для H_2SO_4) і N_2O (для HNO_3).

4. Взаємодія з лугами. Берилій взаємодіє з водними розчинами лугів з утворенням комплексної солі і виділенням водню:

$$Be + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Be(OH)_4] + H_2.$$

Магній та лужно-земельні метали з лугами не реагують.

5. Взаємодія з оксидами і солями металів. Магній та лужно-земельні метали можуть відновлювати багато металів з їхніх оксидів і солей, наприклад:

$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2;\ V_2O_5 + 5Ca = 2V + 5CaO.$$

Такі реакції використовують у металургії для добування металів.

Оксиди і гідроксиди. Берилій утворює оксид BeO і гідроксид $Be(OH)_2$, які виявляють амфотерні властивості. Їх амфотерний характер виявляється у реакціях з кислотами і лугами, наприклад:

$$Be(OH)_2 + 2KOH = K_2[Be(OH)_4];$$
$$Be(OH)_2 + 2HCl = BeCl_2 + 2H_2O.$$

Оксиди і гідроксиди магнію та лужно-земельних металів MgO і $Mg(OH)_2$, CaO і $Ca(OH)_2$, SrO і $Sr(OH)_2$, BaO і $Ba(OH)_2$, RaO і $Ra(OH)_2$ виявляють основні властивості. Гідроксиди лужно-земельних металів розчиняються у воді, тобто є лугами.

Особливості солей берилію, магнію та лужно-земельних металів. Солі лужно-земельних металів, внесені в полум'я пальника, дають характерне забарвлення полум'я: кальцій — цегляно-червоне, стронцій — кармінно-червоне, барій — жовтувато-зелене. На цій властивості солей грунтується якісне визначення цих елементів.

Солі берилію і барію *отруйні*. Особливо небезпечні солі берилію. Пари їх розчинів викликають подразнення дихальних шляхів і легень, при потраплянні солей берилію на шкіру виникають запалення.

Солі стронцію також шкідливі для організму людини: стронцій накопичується в організмі, заміщуючи кальцій, що приводить до збільшення ламкості кісток.

Солі кальцію відіграють важливу роль у життєдіяльності тваринних організмів, у тому числі людини. Багато з них, наприклад хлорид кальцію $CaCl_2$, використовуються в медицині.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій стронцію з водою і концентрованою азотною кислотою.
2. Напишіть рівняння реакцій, що підтверджують амфотерний характер оксиду берилію.
3. Складіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

$$Ca \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CaO \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 \rightarrow Ca.$$

§ 12.2. ВИРОБНИЦТВО БЕРИЛІЮ, МАГНІЮ І ЛУЖНО-ЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТАЛІВ І ЇХНІХ СПОЛУК

Берилій, магній та лужно-земельні метали добувають електролізом розплавів їхніх хлоридів або термічним відновленням їхніх сполук:

$$BeF_2 + Mg = Be + MgF_2;\ MgO + C = Mg + CO;$$
$$3CaO + 2Al = 3Ca + Al_2O_3;\ 3BaO + 2Al = 3Ba + Al_2O_3.$$

Радій добувають у вигляді сплаву з ртуттю (амальгама радію) електролізом водного розчину $RaCl_2$ з ртутним катодом.

Берилій, магній та лужно-земельні метали знайшли широке застосування в промисловості. Вони входять до складу багатьох сплавів, які характеризуються легкістю, підвищеними механічними властивостями і корозійною стійкістю. Берилієві бронзи — сплави міді з берилієм (0,5—2 % Be) — використовуються для виробництва пружин, безіскрового інструменту для роботи у вибухонебезпечних умовах. Сплави магнію з алюмінієм, цинком, марганцем широко застосовуються в авіа- і автомобілебудуванні. Радій використовується для добування сплаву з берилієм, який є джерелом нейтронів у ядерних реакторах.

Магній і кальцій є відновниками при добуванні інших металів у металургійних процесах. Магнійтермією добувають титан, берилій, цирконій; кальційтермією — уран, торій, цирконій, рідкісно-земельні метали.

Широке застосування в народному господарстві мають оксид кальцію CaO (технічна назва — негашене вапно) і гідроксид кальцію $Ca(OH)_2$ (гашене вапно). Негашене вапно добувають, прожарюючи вапняк:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Негашене вапно «гасять», добавляючи до нього воду:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Гашене і негашене вапно використовується в будівництві для приготування в'яжучих матеріалів, для добування бетонів і штукатурних сумішей. Розчин гашеного вапна у воді називається вапняною водою.

З інших сполук кальцію широке застосування знаходить карбід CaC_2. Технологія його добування грунтується на реакції негашеного вапна (оксиду кальцію) з вугіллям:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO.$$

Реакція відбувається з поглинанням великої кількості теплоти. Її проводять в електричних печах при температурі понад 1900 °C (електротермічне виробництво).

Карбід кальцію використовують як джерело добування ацетилену, як відновник і вихідний продукт для синтезу багатьох хімічних сполук. Наприклад, з карбіду кальцію добувають ціанамід кальцію $CaCN_2$:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C.$$

Ціанамід кальцію використовують у сільському господарстві як добриво.

Задачі

1. Для добування карбіду кальцію використали 117,9 кг негашеного вапна (масова частка CaO дорівнює 95 %). Добуто 89,6 кг CaC_2. Визначте вихід продукту. *Відповідь:* 70 %.

2. При магнійтермічному відновленні фториду берилію в реакційну суміш вводять 75 % теоретично необхідної маси магнію. Визначте масу магнію, який потрібно ввести в реактор для відновлення 5 кг концентрату. Масова частка BeF_2 у концентраті дорівнює 94 %. *Відповідь:* 1,8 кг.

§ 12.3. ТВЕРДІСТЬ ВОДИ

Природна вода завжди містить різні домішки. Вода, що містить солі кальцію і магнію, називається твердою. У твердій воді не піниться мило, під час її кип'ятіння утворюється накип. Тому часто доводиться усувати твердість води.

Твердість води може бути тимчасовою, яка усувається при кип'ятінні, і постійною, яка не усувається при кип'ятінні.

Тимчасова твердість води зумовлена наявністю в ній гідрокарбонатів кальцію і магнію $Ca(HCO_3)_2$ і $Mg(HCO_3)_2$. Тому її називають також карбонатною твердістю. При кип'ятінні гідрокарбонати розкладаються:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Постійна, або некарбонатна, твердість зумовлена вмістом переважно хлоридів і сульфатів кальцію і магнію.

М'яку воду можна добути, добавляючи до твердої води соду і гашене вапно для одночасного усунення тимчасової і постійної твердості:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O;$$

$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = MgCO_3\downarrow + CaCO_3\downarrow + 2H_2O;$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaCl;$$

$$MgCl_2 + Na_2CO_3 = MgCO_3\downarrow + 2NaCl.$$

Для зм'якшення води використовують також катіоніти (див. § 5.8). Наприклад, під час пропускання твердої води крізь катіоніт типу RNa відбуваються такі процеси іонного обміну:

$$2RNa + Ca^{2+} = R_2Ca + 2Na^+;$$

$$2RNa + Mg^{2+} = R_2Mg + 2Na^+.$$

Найкращим способом зм'якшення води є її перегонка.

Розділ 13

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ І ГРУПИ

Головну підгрупу I групи періодичної системи Д. І. Менделєєва складають літій Li, натрій Na, калій K, рубідій Rb, цезій Cs і францій Fr.

Атоми цих елементів мають на зовнішньому енергетичному рівні один *s*-електрон: ns^1. Вступаючи в хімічну взаємодію, атоми легко віддають електрон зовнішнього енергетичного рівня, виявляючи в сполуках постійний ступінь окислення +1.

Загальну характеристику елементів головної підгрупи I групи наведено в табл. 13.1.

Таблиця 13.1. **Елементи головної підгрупи I групи**

Показник	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Порядковий номер	3	11	19	37	55	87
Відносна атомна маса	6,941	22,98977	89,0983	85,4678	132,9054	223,0197*
Природні ізотопи	^{6}Li, ^{7}Li	^{23}Na	^{39}K—^{41}K	^{85}Rb, ^{87}Rb	^{133}C	^{223}Fr
Електрони зовнішнього енергетичного рівня	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
Характерні ступені окислення	+1	+1	+1	+1	+1	+1

* Маса найстабільнішого ізотопу.

Елементи цієї підгрупи відносять до металів. Їх загальна назва — лужні метали.

§ 13.1. ЛУЖНІ МЕТАЛИ

Поширення в природі. З елементів головної підгрупи I групи в природі найбільш поширені натрій і калій. Масова частка натрію в земній корі становить 2,64 %, калію — 2,60 %. Вміст у земній корі літію, рубідію і цезію значно менший і становить відповідно $6{,}5 \cdot 10^{-3}$, 0,031 і $7 \cdot 10^{-4}$ %. Лужні метали у вільному стані в природі не зустрічаються.

Основними природними сполуками натрію є мінерали галіт, або кам'яна сіль, NaCl і мірабіліт, або глауберова

сіль, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. До найважливіших мінералів калію належать сильвін KCl, карналіт $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, сильвініт $NaCl \cdot KCl$.

Францій — радіоактивний елемент. Сліди цього елемента виявлено в продуктах розпаду природного урану. Внаслідок малого часу життя ізотопів францію його важко добувати у великих кількостях, тому властивості металічного францію і його сполук вивчені ще недостатньо.

Властивості. Лужні метали — сріблясто-білі речовини з малою густиною. Літій — найлегший метал, його густина дорівнює 0,534 г/см^3 (20 °С). Це м'які метали, за м'якістю Na, K, Rb і Cs подібні до воску. Лужні метали легкоплавкі. Так, температура плавлення цезію дорівнює 28,5 °С, найбільша температура плавлення у літію (180,5 °С). Лужні метали мають високу електричну провідність.

Лужні метали виявляють високу хімічну активність, яка збільшується в ряду Li—Na—K—Rb—Cs—Fr. У реакціях вони є сильними відновниками.

1. Взаємодія з простими речовинами. Лужні метали взаємодіють з киснем. Усі вони легко окислюються киснем повітря, а рубідій і цезій навіть самозаймаються. З киснем літій утворює оксид:

$$4Li + O_2 = 2Li_2O.$$

Основним продуктом окислення натрію є пероксид натрію:

$$2Na + O_2 = Na_2O_2.$$

Калій, рубідій і цезій під час взаємодії з киснем утворюють переважно надпероксиди, наприклад надпероксид калію:

$$K + O_2 = KO_2.$$

Внаслідок легкого окислення на повітрі і можливості їх займання лужні метали зберігають у запаяних скляних посудинах або під шаром гасу.

Лужні метали самозаймаються у фторі, хлорі, парі брому, утворюючи галогеніди, наприклад:

$$2Na + Br_2 = 2NaBr.$$

При нагріванні лужні метали взаємодіють з багатьма неметалами (воднем, сіркою, селеном, телуром, йодом, азотом, вуглецем). Наприклад, у реакціях з сіркою утворюються сульфіди:

$$2Na + S = Na_2S.$$

Лужні метали взаємодіють також з багатьма металами, утворюючи інтерметалічні сполуки, наприклад Li_2Zn_3, Na_3Sn.

2. Взаємодія з водою. Усі лужні метали активно реагують з водою, відновлюючи її до водню, наприклад:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow.$$

Активність взаємодії металів з водою збільшується від літію до цезію. Так, калій під час взаємодії з водою займається, а рубідій і цезій реагують з вибухом.

3. Взаємодія з кислотами. Лужні метали взаємодіють з хлороводневою і розбавленою сірчаною кислотами з виділенням водню:

$$2Na + 2HCl = 2NaCl + H_2\uparrow.$$

Концентровану сірчану кислоту лужні метали відновлюють переважно до сірководню:

$$8Na + 5H_2SO_4 = 4Na_2SO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O.$$

При цьому можливий паралельний перебіг реакції відновлення сірчаної кислоти до оксиду сірки (IV) і елементної сірки.

Під час взаємодії з азотною кислотою утворюється ряд азотовмісних продуктів: N_2O, N_2, NH_3, NH_4NO_3, NO, NO_2. Під час реакції лужного металу з розбавленою азотною кислотою переважно утворюється аміак або нітрат амонію, а з концентрованою кислотою — азот або оксид азоту (I), наприклад:

$$8Na + 10HNO_3\ (розб.) = 8NaNO_3 + NH_4NO_3 + 3H_2O;$$

$$8K + 10HNO_3\ (конц.) = 8KNO_3 + N_2O + 5H_2O.$$

Проте, як правило, одночасно утворюється кілька продуктів.

4. Взаємодія з оксидами металів і солями. Лужні метали внаслідок високої хімічної активності можуть відновлювати багато металів з їхніх оксидів і солей, наприклад:

$$BeO + 2Na = Be + Na_2O;$$

$$CaCl_2 + 2Na = Ca + 2NaCl.$$

Такі реакції використовуються для добування деяких металів.

§ 13.2. ДОБУВАННЯ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТАЛІВ ТА ЇХНІХ СПОЛУК

Добування натрію. Металічний натрій у промисловості добувають електролізом розплаву хлориду натрію з інертними (графітовими) електродами.

У розплаві хлорид натрію дисоціює на іони:

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-.$$

Під час електролізу на катоді відновлюються катіони Na^+, на аноді окислюються аніони Cl^-:

Катод (—) $2Na^+ + 2e^- = 2Na$;

Анод (+) $2Cl^- - 2e^- = Cl_2$;

$$2Na^+ + 2Cl^- \xrightarrow{\text{Електроліз}} 2Na + Cl_2, \text{ або } 2NaCl \xrightarrow{\text{Електроліз}} 2Na + 2Cl_2.$$

Так при електролізі утворюються натрій і хлор. Іноді натрій добувають електролізом розплаву гідроксиду натрію NaOH.

Іншим способом добування натрію є відновлення соди вугіллям при високих температурах:

$$Na_2CO_3 + 2C = 2Na + 3CO.$$

Цей спосіб використовується менше, ніж електролітичний.

Добування калію. Калій добувають заміщенням його натрієм з розплаву хлориду калію або гідроксиду калію:

$$KCl + Na = K + NaCl.$$

Така реакція йде незважаючи на те, що в ряду стандартних електродних потенціалів натрій розміщений лівіше від калію. Як уже зазначалося, цей ряд справджується тільки для водних розчинів за умов, близьких до стандартних.

Калій можна добути також електролізом розплавів його сполук (KCl, KOH).

Добування літію, рубідію і цезію. Металічний літій добувають електролізом розплаву хлориду літію або відновленням оксиду літію алюмінієм.

Рубідій і цезій добувають, відновлюючи металами їх галогеніди у вакуумі:

$$2RbCl + Ca = 2Rb + CaCl_2;\ 2CsCl + Ca = 2Cs + CaCl_2.$$

Замість кальцію можна використати також магній.

Застосування. З лужних металів найбільше застосування знаходить натрій. Основними галузями його застосування є виробництво металів і сплавів, наприклад калію, цирконію, танталу, сплавів із свинцем і ртуттю. Натрій використовується для добування неорганічних і органічних сполук, наприклад Na_2O_2, NaCN, NaH. Він є відновником органічних сполук, каталізатором деяких реакцій, наповнювачем газорозрядних натрієвих ламп. Натрій у сплаві з калієм є теплоносієм (переносником теплоти) в ядерних джерелах енергії.

Інші лужні метали застосовуються значно менше. Калій, рубідій і цезій використовують для створення фотоелементів, які перетворюють енергію світла в електричну. Калій входить до складу сплаву, що застосовується як теплоносій в ядерних реакторах.

Літій застосовується для виробництва сплавів на основі міді, магнію і алюмінію (надає сплавам легкості), в металургії для видалення з металів домішок кисню, водню, азоту, сірки, з якими літій утворює сполуки, що переходять у шлак. Літій використовується в атомній техніці для добування тритію, який утворюється при опромінюванні металу нейтронами:

$$^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{0}n = {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}.$$

Літій застосовують для виготовлення електродів для електрохімічних джерел струму.

Широке застосування у народному господарстві знаходять сполуки натрію і калію. Хлорид натрію використовується як сировина для виробництва таких важливих хімічних речовин, як натрій, гідроксид натрію, хлор, хлороводнева кислота і сода. Сульфат натрію використовують у виробництві сірчаної кислоти, соди і скла. Про застосування карбонатів натрію і калію сказано в § 9.3. Пероксид натрію Na_2O_2 використовується для регенерації повітря в замкнених системах, наприклад, на підводних човнах, що пов'язано з його здатністю взаємодіяти з оксидом вуглецю (IV):

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2.$$

Деякі солі калію використовуються у сільському господарстві як *калійні добрива*. При нестачі калію в грунті сповільнюється ріст рослин, на них жовтіє листя, рослини легше вражаються шкідниками. Як добрива звичайно використовують хлорид, нітрат і сульфат калію. Сполуки калію (переважно K_2CO_3) містить попіл, що утво-

рюється при згорянні деревини і рослин, тому попіл також використовують як добриво.

Сполуки натрію і калію використовуються у виробництві мила і синтетичних мийних засобів. Гідроксиди натрію, калію і літію входять до складу електролітів лужних акумуляторів. Сполуки літію, рубідію і цезію є добавками до шихти у виробництві спеціального скла.

Задачі

1. Чому лужні метали не можна добути електролізом водних розчинів їхніх сполук? Відповідь підтвердіть рівняннями електролітичних процесів.

2. Визначте масову частку натрію у морській воді, яка містить 1,5 % хлориду натрію. *Відповідь:* 0,60 %.

§ 13.3. НАЙВАЖЛИВІШІ СПОЛУКИ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

Оксиди. Лужні метали утворюють такі оксиди: Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O. Оксиди літію і натрію — білі речовини, оксид калію має світло-жовте забарвлення, рубідію — жовте, цезію — оранжеве.

Усі оксиди — реакційноздатні сполуки, мають яскраво виявлені основні властивості, причому в ряду від оксиду літію до оксиду цезію основні властивості підсилюються.

Прямою взаємодією кисню з лужним металом можна добути тільки оксид літію. Решту оксидів добувають непрямим шляхом. Так, оксид натрію добувають відновленням сполук натрію металічним натрієм:

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O;\ 2NaOH + 2Na = 2Na_2O + H_2.$$

Оксиди лужних металів легко взаємодіють з водою, утворюючи гідроксиди, наприклад:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH.$$

З кислотними оксидами і кислотами вони реагують, утворюючи солі:

$$Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3; \qquad K_2O + 2HCl = 2KCl + H_2O.$$

Пероксидні сполуки. Лужні метали утворюють пероксидні сполуки — сполуки, в яких є хімічні зв'язки кисень — кисень. Схильність до утворення таких сполук і їх стійкість зростають від літію до цезію. Лужні метали утворюють пероксиди складу Me_2O_2 і надпероксиди MeO_2, де *Me* — лужний метал.

Пероксиди лужних металів розкладаються водою з виділенням кисню:

$$2Na_2O_2 + 2H_2O = 4NaOH + O_2.$$

Дією кислот на пероксиди лужних металів можна добути пероксид водню:

$$Na_2O_2 + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + H_2O_2.$$

Гідроксиди. Лужні метали утворюють такі гідроксиди: LiOH, NaOH (технічна назва їдкий натр), KOH (технічна назва — їдке калі), RbOH, CsOH. Вони являють собою білі кристалічні речовини. Усі гідроксиди лужних металів є сильними основами, розчинними у воді. Загальна їх назва — луги. Сила основ збільшується від LiOH до CsOH. Гідроксид цезію — найсильніша з усіх відомих основ.

Гідроксиди утворюються при взаємодії лужних металів або їх оксидів з водою.

Гідроксиди натрію і калію, що мають велике практичне значення, у промисловості добувають електролізом концентрованих водних розчинів відповідних хлоридів.

Розглянемо процес електролізу розчину хлориду натрію. У розчині сіль дисоціює:

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-.$$

Катіони натрію Na^+ не можуть відновлюватися у водному розчині, оскільки $E^0(Na^+ | Na) = -2{,}71$ В. Тому на катоді відбувається відновлення молекул води, на аноді окислюються хлорид-іони:

$$\text{Катод } (-)\ 2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-;$$
$$\text{Анод } (+)\ 2Cl^- - 2e^- = Cl_2.$$

Сумарне рівняння реакції при електролізі запишеться так:

$$2Cl^- + 2H_2O \xrightarrow{\text{Електроліз}} Cl_2 + 2OH^- + H_2, \text{ або}$$
$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{Електроліз}} Cl_2 + 2NaOH + H_2.$$

Отже, при електролізі хлориду натрію утворюються три технічно важливих продукти — луг, хлор і водень.

Гідроксиди лужних металів виявляють усі характерні властивості основ: вони взаємодіють з кислотними і амфотерними оксидами, амфотерними гідроксидами, кислотами, солями. У водних розчинах лугів розчиняються деякі метали, що утворюють амфотерні гідроксиди (берилій, алюміній, цинк, олово тощо), наприклад:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow.$$

Гідроксиди натрію і калію називають їдкими лугами, тому що вони легко роз'їдають тканини, папір, шкіру та інші речовини.

Солі натрію і калію. Натрій і калій утворюють солі майже з усіма відомими кислотами. Солі можна добути при взаємодії оксидів або гідроксидів з відповідними кислотами, наприклад:

$$K_2O + 2HNO_3 = 2KNO_3 + H_2O;\ 3KOH + H_3PO_4 = K_3PO_4 + 3H_2O.$$

Солі безкисневих кислот утворюються при безпосередній взаємодії простих речовин:

$$2K + S = K_2S;\ 2Na + I_2 = 2NaI.$$

Більшість солей натрію і калію добре розчиняються у воді. Водні розчини солей з аніонами слабких кислот мають лужну реакцію внаслідок гідролізу, наприклад:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH, \text{ або}$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-.$$

Солі натрію забарвлюють полум'я пальника у жовтий колір, калію — у фіолетовий. На цьому грунтується якісне виявлення цих елементів.

Найважливіші солі натрію: хлорид натрію NaCl (технічна назва — кам'яна сіль, кухонна сіль), карбонат натрію Na_2CO_3 (сода, кальцинована сода) і його кристалогідрат $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (кристалічна сода), гідрокарбонат натрію $NaHCO_3$ (питна сода), сульфат натрію Na_2SO_4 та його кристалогідрат $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова сіль), нітрат натрію $NaNO_3$ (натрієва селітра).

Найважливіші солі калію: хлорид калію KCl, карбонат калію K_2CO_3 (поташ), нітрат калію KNO_3 (калійна селітра), сульфат калію K_2SO_4.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій: а) алюмінію з гідроксидом калію у водному розчині; б) гідроксиду натрію з сірчаною кислотою, якщо кислоту взято в надлишку.

2. Яку реакцію середовища має водний розчин сульфіду калію? Відповідь підтвердіть рівнянням реакції гідролізу.

Розділ 14

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ ПОБІЧНИХ ПІДГРУП I—III ГРУП

§ 14.1. МІДЬ, СРІБЛО, ЗОЛОТО (ПОБІЧНА ПІДГРУПА I ГРУПИ)

Побічну підгрупу I групи періодичної системи Д. І. Менделєєва складають мідь Cu, срібло Ag і золото Au.

Будова електронних оболонок атомів міді, срібла і золота виражається формулою $(n-1)d^{10}ns^1$. На зовнішньому енергетичному рівні атома знаходиться один електрон, проте в утворенні хімічних зв'язків можуть брати участь і електрони з d-підрівня передостаннього рівня. Тому мідь, срібло і золото можуть виявляти у сполуках ступені окислення +1, +2, +3 (золото також +4 і +5), при цьому для міді найбільш стійкі сполуки зі ступенем окислення +2, для срібла +1, для золота +3.

Загальну характеристику елементів цієї підгрупи наведено в табл. 14.1.

Таблиця 14.1. **Елементи побічної підгрупи I групи**

Показник	Cu	Ag	Au
Порядковий номер	29	47	79
Відносна атомна маса	63,546	107,8682	196,9665
Природні ізотопи	^{63}Cu, ^{65}Cu	^{107}Ag, ^{109}Ag	^{197}Au
Електрони зовнішнього енергетичного рівня і d-підрівня передостаннього рівня	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
Характерні ступені окислення	+1, +2	+1	+3

Мідь. Масова частка міді у земній корі становить 0,01 %. Мідь міститься у багатьох сульфідних рудах: халькопіриті $CuFeS_2$, халькозині Cu_2S, ковеліні CuS. Існують оксидні мідні руди, наприклад куприт Cu_2O, і гідрокарбонатні, такі як малахіт $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

Мідь — м'який пластичний метал, має рожево-червоне забарвлення. Температура плавлення міді 1084,5 °С, густина 8,96 г/см^3. Має високу електричну провідність.

Мідь — хімічно малоактивний метал. З киснем реагує тільки при нагріванні:

$$2Cu + O_2 = 2CuO.$$

Не реагує з водою, розчинами лугів, соляною і розбавленою сірчаною кислотами. Мідь розчиняється в кислотах, які є сильними окислювачами (азотній і концентрованій сірчаній), наприклад:

$$3Cu + 8HNO_3(\text{розб.}) = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O;$$
$$Cu + 2H_2SO_4(\text{конц.}) = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

У вологій атмосфері, що містить оксид вуглецю (IV), поверхня міді звичайно вкривається зеленуватим нальотом основного карбонату міді:

$$2Cu + O_2 + CO_2 + H_2O = Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3.$$

Сполуки міді, в яких вона виявляє ступінь окислення +2, є найбільш стійкими.

Оксид міді (II) CuO — чорна речовина, яку можна добути з простих речовин або нагріванням гідроксиду міді (II):

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O.$$

Гідроксид міді (II) $Cu(OH)_2$ — малорозчинна у воді сполука блакитного кольору. Легко розчиняється в кислотах і при нагріванні в концентрованих розчинах лугів, тобто виявляє властивості амфотерного гідроксиду:

$$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O;$$
$$Cu(OH)_2 + 2KOH = K_2[Cu(OH)_4].$$

Для міді (II) характерне утворення комплексних сполук. Координаційне число міді в цих сполуках звичайно дорівнює 4 або 6. Утворенням комплексних сполук пояснюється розчинення гідроксиду міді (II) у водному аміаку:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2.$$

Водні розчини солей міді (II) мають блакитне забарвлення, яке характерне для комплексних іонів $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

З солей міді (II) найбільше практичне значення має гідрат сульфату міді $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — мідний купорос (див. § 7.4).

Сполуки міді (I) часто трапляються в природі: Cu_2O, Cu_2S. Однак у водних розчинах вони малостійкі, легко диспропорціонують, наприклад:

$$2CuI = Cu + CuI_2.$$

Сполуки міді (I) легко окислюються до сполук міді (II):

$$4CuCl + O_2 + 4HCl = 4CuCl_2 + 2H_2O.$$

Вихідною сировиною для добування міді найчастіше є сульфідні руди, при цьому вважається рентабельним переробляти породи з масовою часткою металу понад 1 %.

Для добування міді сульфід міді, наприклад Cu_2S, спочатку піддають окислювальному випалюванню:

$$Cu_2S + 2O_2 = 2CuO + SO_2.$$

До оксиду міді (II), що утворився, добавляють нову порцію сульфіду, при високій температурі відбувається реакція:

$$2CuO + Cu_2S = 4Cu + SO_2.$$

Виділяється технічний метал, що містить 97—98 % Cu. Для добування чистішої міді, яку використовують в електротехніці, проводять електрорафінування металу у водному розчині $CuSO_4$ (див. § 10.2). Чиста електролітична мідь містить 99,98—99,999 % Cu.

Основна маса міді (електролітичної), що виробляється, використовується в електротехнічній промисловості: з неї виготовляють проводи. У великих кількостях мідь йде на виробництво сплавів.

Сплав міді, відомий з давніх часів,— бронза містить олово (масова частка — 4—30 %). Бронза за твердістю набагато переважає окремо взяті мідь і олово. Вона більш легкоплавка, ніж мідь.

У бронзах олово часто замінюють іншими металами, що приводить до зміни властивостей сплавів. Алюмінієві бронзи (5—10 % алюмінію за масою) мають підвищену міцність. Дуже міцні, тверді і пружні берилієві бронзи, масова частка берилію в яких становить 2 %. Широке застосування в народному господарстві знайшли бронзи, що містять свинець, марганець, сурму, залізо, нікель і кремній.

Цінні властивості виявляють мідно-нікелеві сплави. Вони мають сріблясто-білий колір, незважаючи на те, що переважаючим компонентом в них є мідь. Сплав мельхіор (масова частка нікелю 18—20 %) має красивий зовнішній вигляд, з нього виготовляють посуд і прикраси, карбують монети. У сплав нейзільбер крім нікелю і міді входить цинк. Цей сплав використовується для виготовлення художніх виробів, медичного інструменту. Мідно-нікелеві сплави константан (40 % нікелю) і манганін (сплав міді, нікелю і марганцю) мають високий електричний опір. Їх використовують у виробництві електровимірювальних приладів. Характерною

особливістю всіх мідно-нікелевих сплавів є їх висока стійкість проти корозії. Широке застосування в машинобудуванні, хімічній промисловості, у виробництві побутових товарів знайшли л а т у н і — сплави міді з цинком (масова частка цинку до 50 %). Латуні — дешеві сплави з хорошими механічними властивостями, легко обробляються. З метою надання латуням особливих властивостей в них часто добавляють алюміній, нікель, кремній, марганець та інші метали.

Срібло і золото. Масові частки срібла і золота в земній корі становлять відповідно $1 \cdot 10^{-5}$ і $5 \cdot 10^{-7}$ %. Срібло зустрічається у складі мінералу аргентиту (Ag_2S) і в самородному стані. Золото знаходиться в природі переважно у вигляді самородків.

Срібло і золото — м'які пластичні метали, срібло має біле забарвлення, золото — жовте. Температури плавлення металів становлять 962 °С (Ag) і 1064 °С (Au), а густина — 10,5 г/см^3 (Ag) і 19,3 г/см^3 (Au). Срібло має найкращу з усіх металів електричну провідність за звичайних умов.

Срібло і золото — хімічно малоактивні метали, внаслідок хімічної стійкості їх відносять до благородних металів.

Срібло і золото не взаємодіють з киснем, водою, розчинами лугів, соляною і розбавленою сірчаною кислотами. Срібло розчиняється в азотній і концентрованій сірчаній кислотах, наприклад:

$$Ag + 2HNO_3(\text{конц.}) = AgNO_3 + NO_2 + H_2O.$$

Золото розчиняється тільки в «царській водці» — суміші концентрованих HCl і HNO_3:

$$Au + 3HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + 3NO_2 + 3H_2O.$$

Найважливішою з практичної точки зору сполукою срібла є нітрат срібла $AgNO_3$. Ця сіль добре розчиняється у воді. При зливанні розчинів $AgNO_3$ і лугів випадає осад оксиду срібла (I) (гідроксиду срібла не існує):

$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O.$$

При взаємодії $AgNO_3$ з хлороводневою, бромоводневою та йодоводневою кислотами або з їх солями утворюються малорозчинні галогеніди срібла AgCl, AgBr і AgI.

Оксид золота (III) Au_2O_3 і гідроксид золота (III) $Au(OH)_3$ — амфотерні сполуки, які взаємодіють як з лугами, так і з кислотами:

$$Au(OH)_3 + KOH = K[Au(OH)_4]; \quad Au(OH)_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + 3H_2O.$$

При цьому звичайно утворюються комплексні сполуки золота (III).

Самородні срібло і золото відділяють від пустої породи механічним способом. З бідних руд, що містять самородне срібло і золото, метал вилучають хімічним способом. Для цього руду обробляють розчином ціаніду натрію NaCN або калію KCN при подачі кисню (або повітря). При цьому металічне срібло або золото переходить у розчин у вигляді комплексних ціанідів:

$$4Ag + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4Na[Ag(CN)_2] + 4NaOH.$$

Аналогічно відбувається реакція з участю золота. У ціанідах розчиняють і сульфідні руди срібла:

$$Ag_2S + 4NaCN = 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S.$$

Із сполук $Na[Ag(CN)_2]$ або $Na[Au(CN)_2]$ метали витісняють цинком:

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au.$$

Срібло і золото застосовуються для покриття контактів радіотехнічних виробів. Срібло використовують у срібно-цинкових акумуляторах. Сплави срібла і золота є матеріалом у виробництві ювелірних виробів.

Галогеніди срібла AgCl, AgBr і AgI знайшли широке застосування у фотографії як світлочутливі матеріали. Нітрат срібла $AgNO_3$ використовується для сріблення, а розчинні сполуки золота, особливо $AuCl_3$,— для золочення.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

$$Cu \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Cu(OH)_2 \begin{cases} \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2; \\ \rightarrow CuCl_2. \end{cases}$$

2. Є суміш порошків срібла і золота. Запропонуйте хімічний спосіб розділення цих металів.

§ 14.2. ЦИНК, КАДМІЙ, РТУТЬ (ПОБІЧНА ПІДГРУПА II ГРУПИ)

Побічну підгрупу II групи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва складають цинк Zn, кадмій Cd і ртуть Hg.

Атоми елементів мають таку електронну оболонку: $(n-1)s^2p^6d^{10}ns^2$. В утворенні хімічних зв'язків беруть участь тільки електрони зовнішнього енергетичного рівня атома, тому цинк, кадмій і ртуть виявляють у сполуках ступінь окислення +2 (ртуть також +1).

Загальну характеристику елементів підгрупи наведено в табл. 14.2.

Таблиця 14.2. **Елементи побічної підгрупи II групи**

Показник	Zn	Cd	Hg
Порядковий номер	30	48	80
Відносна атомна маса	65,39	112,41	200,59
Природні ізотопи	^{64}Zn, ^{66}Zn, ^{68}Zn, ^{70}Zn	^{106}Cd, ^{108}Cd, $^{110}Cd-^{114}Cd$, ^{116}Cd	^{196}Hg, $^{198}Hg-^{202}Hg$, ^{204}Hg
Електрони зовнішнього енергетичного рівня і d-підрівня передостаннього рівня	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
Характерні ступені окислення	+2	+2	+1, +2

Цинк. Масова частка цинку в земній корі становить $5\cdot10^{-3}$ %. Він зустрічається тільки у складі сполук, наприклад ZnS, $ZnCO_3$.

Цинк — сріблясто-білий метал. Плавиться при температурі 419,5 °С. Має хорошу електро- і теплопровідність. На повітрі цинк вкривається захисною плівкою оксидів і карбонатів, яка послаблює його металічний блиск.

Цинк — хімічно активний метал. При нагріванні легко взаємодіє з неметалами (сіркою, хлором, киснем), наприклад:

$$2Zn + O_2 = 2ZnO.$$

Розчиняється в розбавлених і концентрованих кислотах HCl, H_2SO_4, HNO_3 і у водних розчинах лугів, наприклад:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2;$$

$$4Zn + 10HNO_3\,(розб.) = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O;$$

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2.$$

У сполуках цинк виявляє ступінь окислення +2.

Оксид цинку ZnO — біла речовина, практично нерозчинна у воді. Оксид цинку і гідроксид цинку $Zn(OH)_2$

є амфотерними сполуками; вони реагують з кислотами і лугами:

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O;$$
$$ZnO + 2KOH + H_2O = K_2[Zn(OH)_4].$$

Гідроксид цинку розчиняється у водному розчині аміаку, утворюючи комплексні сполуки:

$$Zn(OH)_2 + 6NH_3 = [Zn(NH_3)_6](OH)_2.$$

При добуванні цинку його руди піддають випалюванню:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2;$$
$$ZnCO_3 = ZnO + CO_2.$$

Далі оксид цинку відновлюють вугіллям:

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Для добування більш чистого металу оксид цинку розчиняють у сірчаній кислоті і виділяють електролізом.

Цинк використовують у виробництві сплавів, наприклад латуні (сплав з міддю), нейзільберу (з міддю і нікелем); застосовують як конструкційний матеріал у машинобудуванні, з нього виготовляють електроди для електрохімічних джерел струму. Цинком вкривають стальні та чавунні вироби для захисту їх від корозії (див. § 10.9).

Оксид цинку ZnO застосовують у виробництві фарб (цинкових білил) і як напівпровідниковий матеріал.

Хлорид цинку $ZnCl_2$ використовують як компонент флюсів під час пайки металів. Ним просочують деревину для запобігання гниттю. Сульфат цинку $ZnSO_4$ застосовують як електроліт при добуванні цинкових покриттів і як мікродобриво.

Кадмій і ртуть. Масова частка кадмію в земній корі становить $5 \cdot 10^{-5}$ %. Його найважливіші мінерали — CdS і $CdCO_3$. Звичайно вони супроводять мінерали цинку. Ртуть трапляється в природі у самородному стані і в складі мінералу кіновари HgS. Масова частка ртуті в земній корі становить $7 \cdot 10^{-6}$ %.

Кадмій і ртуть — сріблясто-білі метали. За звичайних умов ртуть — рідина, її температура плавлення дорівнює —38,9 °С. Це найбільш легкоплавкий метал. Температура плавлення кадмію 321 °С.

Ртуть розчиняє багато металів (цинк, олово, натрій, мідь, золото), утворюючи рідкі і тверді сплави — а м а л ь г а м и.

У хімічному відношенні кадмій — досить активний метал, ртуть — малоактивна. При нагріванні ці метали взаємодіють з неметалами (киснем, сіркою, галогенами), наприклад:

$$2Hg + O_2 = 2HgO;\ Cd + Cl_2 = CdCl_2.$$

Так само, як і цинк, кадмій розчиняється в розбавлених і концентрованих кислотах, наприклад:

$$Cd + H_2SO_4(\text{розб.}) = CdSO_4 + H_2;$$
$$Cd + 2H_2SO_4(\text{конц.}) = CdSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Ртуть не реагує з соляною і розбавленою сірчаною кислотами і лугами. Окислюється азотною і концентрованою сірчаною кислотами, наприклад:

$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Розглянемо найважливіші сполуки кадмію і ртуті. Кадмій утворює оксид CdO і гідроксид $Cd(OH)_2$, які є амфотерними, але з більш вираженими основними властивостями. Ці сполуки легко розчиняються в кислотах і значно важче — в концентрованих розчинах лугів. Гідроксид кадмію розчиняється у водному розчині аміаку, утворюючи комплексні сполуки:

$$Cd(OH)_2 + 6NH_3 = [Cd(NH_3)_6](OH)_2.$$

Під час окислення ртуті киснем при незначному нагріванні утворюється оксид ртуті (II) HgO, який при нагріванні понад 400 °С розкладається на прості речовини:

$$2HgO = 2Hg + O_2.$$

Ртуть не утворює гідроксидів. При дії на солі ртуті (II) лугами утворюється оксид ртуті (II):

$$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH = HgO\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O.$$

Хлорид ртуті (II), або сулема, $HgCl_2$ — безбарвна кристалічна речовина, добре розчинна у воді. Вона є слабким електролітом: практично не дисоціює на іони, і, як наслідок, водні розчини сулеми дуже слабо проводять електричний струм.

Ртуть утворює також сполуки в ступені окислення +1. В них катіони ртуті складаються з двох атомів Hg_2^{2+}. Двохатомні іони існують і в розчинах солей ртуті (I).

Нітрат ртуті (I) утворюється при розчиненні металу в розбавленій або концентрованій азотній кислоті без нагрівання:

$$6Hg + 8HNO_3(\text{розб.}) = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Хлорид ртуті (I), або каломель, Hg_2Cl_2 утворюється при нагріванні твердої сулеми з ртуттю:

$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2.$$

При добуванні кадмію спочатку виділяють його оксид CdO, який розчиняють у сірчаній кислоті. З добутого розчину $CdSO_4$ метал витісняють цинком або добувають електролізом. Ртуть добувають з кіноварі випалюванням:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2.$$

Сполуки кадмію і ртуті *отруйні.*

Кадмій застосовують при добуванні сплавів (друкарських, припоїв і підшипникових). Кадмій наносять на метали як захисне покриття.

Ртуть та її сполуки знаходять широке застосування у промисловості. З ртуті виготовляють катоди для електрохімічного добування хлору та лугів. Парою ртуті заповнюють люмінесцентні лампи. Амальгами використовуються в металургії для вилучення деяких металів, наприклад золота. Оксид ртуті (II) HgO використовується для добування фарб, якими фарбують днища морських суден, при цьому вони не обростають водоростями. Сулема $HgCl_2$ використовується в сільському господарстві як пестицид.

Задачі

1. Зобразіть будову електронних оболонок Zn і Zn^{2+}.
2. Напишіть рівняння реакцій цинку з розбавленою і концентрованою сірчаною кислотою і з розчином гідроксиду калію.

§ 14.3. СКАНДІЙ, ІТРІЙ, ЛАНТАНОЇДИ І АКТИНОЇДИ (ПОБІЧНА ПІДГРУПА III ГРУПИ)

Побічну підгрупу III групи періодичної системи Д. І. Менделєєва складають скандій Sc, ітрій Y і дві родини, до яких входить по 15 елементів: лантаноїди $_{57}La$—$_{71}Lu$ і актиноїди $_{89}Ac$—$_{103}Lr$.

Родини лантаноїдів і актиноїдів складаються з елементів, подібних за деякими властивостями. Термін «лантаноїди» означає «подібні до лантану», «актиноїди» — «подібні до актинію».

Атоми скандію, ітрію, лантану і актинію мають на зовнішньому енергетичному рівні по два *s*-електрони, а на передостанньому — один *d*-електрон: $(n-1)d^1ns^2$. Від-

повідно до такої електронної будови найбільш характерним ступенем окислення скандію, ітрію, лантану і актинію в сполуках буде +3.

У атомів лантаноїдів (за винятком лантану) електрони заповнюють *f*-підрівень 4-го енергетичного рівня. Наприклад, електронна формула атома церію має такий вигляд:

$$_{58}Ce...4s^24p^64d^{10}4f^25s^25p^66s^2.$$

При утворенні хімічних зв'язків атом церію може віддавати два 6*s*-електрони і один або два 4*f*-електрони, виявляючи ступені окислення +3 і +4. Більшість лантаноїдів виявляє ступінь окислення +3. Ступінь окислення +4, крім церію, характерний для празеодиму Pr і тербію Tb.

Електронна оболонка атома останнього з родини лантаноїдів — лютецію містить 14 *f*-електронів (4*f*-підрівень завершений):

$$_{71}Lu...4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^16s^2.$$

Актиноїди за електронною будовою атомів подібні до лантаноїдів: у атомів актиноїдів, починаючи з протактинію Pa, заповнюється електронами 5*f*-підрівень. В утворенні хімічних зв'язків атомами актиноїдів можуть брати участь електрони 5*f*-, 6*d*- і 7*s*-підрівнів. Для актиноїдів добуті хімічні сполуки, у яких вони виявляють різноманітні ступені окислення — від +2 до +7.

Загальну характеристику скандію, ітрію, лантану і актинію наведено в табл. 14.3.

Таблиця 14.3. **Деякі елементи побічної підгрупи III групи**

Показник	Sc	Y	La	Ac
Порядковий номер	21	39	57	89
Відносна атомна маса	44,95591	88,9059	138,9055	227,0278
Природні ізотопи	^{45}Sc	^{89}Y	^{138}La, ^{139}La	^{227}Ac, ^{228}Ac
Електрони зовнішнього енергетичного рівня і *d*-підрівня передостаннього рівня	$3d^14s^2$	$4d^15s^2$	$5d^16s^2$	$6d^17s^2$
Характерні ступені окислення	+3	+3	+3	+3

Скандій, ітрій. Скандій — метал, що має світло-жовте забарвлення, ітрій — сріблясто-білий метал. У хімічних реакціях вони досить активні. При нагріванні реагують

з багатьма неметалами (киснем, галогенами, сіркою, воднем), наприклад:

$$4Sc + 3O_2 = 2Sc_2O_3; \qquad 2Y + 3Cl_2 = 2YCl_3.$$

Скандій і ітрій утворюють оксиди і гідроксиди: Sc_2O_3 і $Sc(OH)_3$ — амфотерні сполуки, Y_2O_3 і $Y(OH)_3$ — основні сполуки.

Скандій і ітрій застосовуються як легуючі добавки до сплавів.

Лантаноїди і актиноїди. Лантаноїди і актиноїди — сріблясто-білі метали (неодим і празеодим — з жовтуватим відтінком). Усі вони типові метали з достатньо високою хімічною активністю. Більшість з них за звичайних умов або при незначному нагріванні реагують з киснем, сіркою, галогенами, розчиняються в неорганічних кислотах (HCl, H_2SO_4, HNO_3) і воді, наприклад:

$$4La + 3O_2 = 2La_2O_3; \qquad 2La + 6H_2O = 2La(OH)_3 + 3H_2.$$

Лантаноїди знайшли застосування як добавки, що поліпшують властивості сплавів. Використовуються також для виготовлення магнітів і деталей електронних приладів.

Усі актиноїди є радіоактивними елементами. В природі найбільш поширені з них уран і торій, у невеликих кількостях зустрічаються актиній, протактиній, нептуній і плутоній. Більшість актиноїдів добувають штучно, здійснюючи ядерні перетворення.

Торій, уран і плутоній використовуються в ядерній енергетиці як ядерне паливо.

Розділ 15

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ ПОБІЧНИХ ПІДГРУП IV—V ГРУП

§ 15.1. ТИТАН, ЦИРКОНІЙ, ГАФНІЙ (ПОБІЧНА ПІДГРУПА IV ГРУПИ)

Побічну підгрупу IV групи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва складають титан Ti, цирконій Zr, гафній Hf і курчатовій Ku.

Елемент курчатовій добутий штучно. Назву елементу дано на честь видатного радянського вченого І. В. Курчатова. Вперше нуклід ^{260}Ku був добутий радянськими дослідниками в 1964 р. в Об'єднаному інституті ядерних

досліджень (м. Дубна). Доведено, що курчатовій є аналогом елементів титану, цирконію і гафнію. Проте властивості його вивчені ще недостатньо і в цій книзі не розглядатимуться.

Будова електронних оболонок атомів елементів підгрупи така: $(n-1)d^2ns^2$. Валентними є електрони зовнішнього s- і передостаннього d-підрівнів. У сполуках елементи підгрупи виявляють ступені окислення від +1 до +4.

Загальну характеристику елементів цієї підгрупи наведено в табл. 15.1.

Таблиця 15.1. **Елементи побічної підгрупи IV групи**

Показник	Ti	Zr	Hf
Порядковий номер	22	40	72
Відносна атомна маса	47,88	91,224	178,49
Природні ізотопи	^{46}Ti—^{50}Ti	^{90}Zr—^{92}Zr, ^{94}Zr, ^{96}Zr	^{174}Hf, ^{176}Hf—^{180}Hf
Електрони зовнішнього енергетичного рівня і d-підрівня передостаннього рівня	$3d^24s^2$	$4d^25s^2$	$5d^26s^2$
Характерні ступені окислення	+3, +4	+4	+4

Титан. Титан за поширеністю в земній корі посідає дев'яте місце серед усіх елементів; його масова частка становить 0,6 %. Найважливішими мінералами, що утворюють титанові руди, є рутил TiO_2, ільменіт $FeTiO_3$ і перовскіт $CaTiO_3$.

Титан — сріблясто-білий метал. Його густина дорівнює 4,5 г/см^3, а температура плавлення становить 1668 °С. Чистий титан міцний і пластичний.

Титан хімічно досить стійкий внаслідок утворення на його поверхні оксидної плівки. При нагріванні титан взаємодіє з багатьма неметалами (галогенами, киснем, воднем, азотом), наприклад:

$$Ti+2Cl_2=TiCl_4; \qquad 2Ti+N_2=2TiN.$$

Титан стійкий проти дії багатьох агресивних речовин: розчинів солей, кислот і лугів. В азотній кислоті він пасивується, а в соляній і сірчаній кислотах розчиняється лише при нагріванні, наприклад:

$$2Ti+6HCl=2TiCl_3+3H_2.$$

Титан може розчинятися у фтороводневій кислоті з утворенням комплексної сполуки:

$$Ti + 6HF = H_2[TiF_6] + 2H_2.$$

Розглянемо найважливіші сполуки титану.

Оксид титану (IV), або діоксид титану, TiO_2 — хімічно малоактивна речовина. Цей оксид є амфотерною сполукою, проте він реагує з кислотами тільки при нагріванні з утворенням оксосолей, а з лугами — при сплавлянні з утворенням титанатів:

$$TiO_2 + H_2SO_4 = \underset{\text{Оксид-сульфат титану}}{Ti(SO_4)O} + H_2O;$$

$$TiO_2 + 2KOH = \underset{\text{Титанат калію}}{K_2TiO_3} + H_2O.$$

Гідроксид титану (IV) $Ti(OH)_4$ (точніше, $TiO_2 \times x H_2O$) — амфотерна сполука, розчиняється в кислотах і розчинах лугів.

Титан має також сполуки в ступенях окислення +3, які утворюються при відновленні сполук титану (IV), наприклад:

$$2\overset{+4}{Ti}(SO_4)O + Zn + 2H_2SO_4 = \overset{+3}{Ti_2}(SO_4)_3 + ZnSO_4 + 2H_2O.$$

Сполуки титану (III) є сильними відновниками.

Виробництво металічного титану з титанових руд — складний технологічний процес, що складається з ряду операцій. Концентрат титанової руди, що містить оксид титану (IV) TiO_2, піддають хлоруванню при наявності вуглецю і нагріванні:

$$TiO_2 + 2Cl_2 + C = TiCl_4 + CO_2.$$

Хлорид титану (IV), який при цьому добувають,— рідина, що добре очищається від домішок перегонкою на ректифікаційних колоннах. Очищений $TiCl_4$ відновлюють металічним магнієм:

$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2.$$

В результаті утворюється пористий матеріал — губчастий титан. Його переробляють, очищуючи йодидним методом, який грунтується на нагріванні технічного титану з йодом:

$$Ti + 2I_2 = TiI_4.$$

Йодид титану легко випаровується, відділяючись від домішок, а потім розкладається на поверхні металевого дроту, нагрітого до температури 1300—1500 °С:

$$TiI_4 = Ti + 2I_2.$$

Титан і його сплави, що містять хром, алюміній, ванадій, мають високу корозійну стійкість. Вони легкі і міцні, тому застосовуються як конструкційні матеріали. Зокрема, з них виготовляють апаратуру для хімічної промисловості, використовують в авіа- і ракетобудуванні.

Титан добавляють у різні сплави на основі чорних і кольорових металів для підвищення міцності і корозійної стійкості.

Оксид титану (IV) TiO_2 використовується у виробництві фарб (титанові білила), як наповнювач і барвник гуми, пластмас і паперової маси. Оксид титану (IV) і титанат барію $BaTiO_3$ мають діелектричні властивості, тому застосовуються для виготовлення електроізоляційних матеріалів.

Карбід титану TiC застосовують для виготовлення різального інструменту і абразивних матеріалів та як компонент жаростійких і жароміцних сплавів.

Цирконій і гафній. Масові частки цирконію і гафнію в земній корі становлять відповідно 0,02 і $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ %. Цирконій утворює кілька мінералів, з яких практично важливими є циркон $ZrSiO_4$ і баделеїт ZrO_2. Сполуки гафнію звичайно супроводять мінерали цирконію.

Цирконій і гафній — це сріблясто-білі метали з температурами плавлення 1855 °С (Zr) і 2230 °С (Hf). Хімічна активність їх невелика, що зумовлено утворенням на їхній поверхні захисних оксидних плівок. Цирконій і гафній стійкі проти дії розчинів лугів, азотної і соляної кислот. Вони розчиняються в концентрованій сірчаній кислоті при нагріванні, фтороводневій кислоті і «царській водці» з утворенням комплексних сполук, наприклад:

$$Zr + 6HF = H_2[ZrF_6] + 2H_2.$$

У сполуках цирконій і гафній виявляють переважно ступінь окислення +4. Оксиди і гідроксиди цирконію (IV) ZrO_2, $Zr(OH)_4$ і гафнію (IV) HfO_2, $Hf(OH)_4$ — амфотерні сполуки, але реагують з кислотами і лугами лише в жорстких умовах (сильне нагрівання). При сплавлянні оксидів і гідроксидів цирконію і гафнію з лугами утворюються цирконати і гафнати, а з кислотами — оксосолі:

$$ZrO_2 + 2KOH = \underset{\text{Цирконат калію}}{K_2ZrO_3} + H_2O;$$

$$Hf(OH)_4 + 2HCl = \underset{\substack{\text{Оксид-дихлорид}\\ \text{гафнію}}}{Hf(Cl)_2O} + 3H_2O.$$

Виробництво металічного цирконію аналогічне добуванню титану; воно охоплює процеси хлорування оксиду цирконію (IV), відновлення добутого хлориду цирконію магнієм і очистку металу йодидним методом. Гафній звичайно виділяють з руд попутно з цирконієм.

Цирконій і гафній завдяки таким властивостям, як здатність захоплювати нейтрони, механічна міцність, корозійна стійкість, застосовуються як конструкційні матеріали для деталей ядерних реакторів.

Цирконій і сплави на його основі стійкі проти дії агресивних хімічних речовин, застосовуються в хімічному машинобудуванні. Цирконій добавляють у сплави міді, заліза та інших металів для поліпшення їх жароміцності та корозійної стійкості.

Порошкоподібний цирконій використовують як запальник в детонаторах (вибухових сумішах), оскільки він легко займається і швидко згоряє.

Оксид цирконію (IV) ZrO_2 використовується для добування вогнетривких матеріалів і керамічних виробів, з яких виготовляють електроізолятори. ZrO_2 і HfO_2 — компоненти шихти у виробництві спеціального скла.

Карбіди цирконію і гафнію ZrC і HfC застосовують як абразивні матеріали і у виробництві кераміки.

§ 15.2. ВАНАДІЙ, НІОБІЙ, ТАНТАЛ (ПОБІЧНА ПІДГРУПА V ГРУПИ)

Побічну підгрупу V групи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва складають ванадій V, ніобій Nb і тантал Та. У цю ж підгрупу входить елемент № 105 — нільсборій Ns. Проте ця назва ще не є загальноприйнятою. Вперше ізотопи нільсборію були добуті штучно в 1970 р. незалежно радянськими і американськими вченими. Встановлено, що нільсборій за хімічними властивостями аналогічний танталу, однак властивості нільсборію та його сполук вивчені ще мало.

Будову електронних оболонок атомів ванадію, ніобію і танталу можна зобразити такими формулами:

$$V\ 3d^34s^2, \qquad Nb\ 4d^45s^1, \qquad Ta\ 5d^36s^2.$$

У атома ніобію спостерігається «проскакування» електрона, один елемент із зовнішнього енергетичного рівня переходить на *d*-підрівень передостаннього рівня, проте, як видно з наведених електронних формул, в усіх атомів елементів цієї підгрупи загальна кількість валентних електронів дорівнює п'яти. Відповідно до електронної будови атомів ванадій, ніобій і тантал можуть виявляти у сполуках ступені окислення від +1 до +5.

Загальну характеристику елементів цієї підгрупи наведено у табл. 15.2.

Таблиця 15.2. **Елементи побічної підгрупи V групи**

Показник	V	Nb	Ta
Порядковий номер	23	41	73
Відносна атомна маса	50,9415	92,9064	180,9479
Природні ізотопи	^{50}V, ^{51}V	^{93}Nb	^{180}Ta, ^{181}Ta
Електрони зовнішнього енергетичного рівня і *d*-підрівня передостаннього рівня	$3d^34s^2$	$4d^45s^1$	$5d^36s^2$
Характерні ступені окислення	+4, +5	+5	+5

Ванадій. Вміст ванадію в земній корі досить значний, його масова частка становить 0,015 %. Проте руд, багатих на ванадій, мало, тобто він є розсіяним елементом. Звичайно ванадій супроводить руди заліза, титану та інших металів.

Ванадій — це сріблясто-білий метал, густина 5,96 г/см^3, плавиться при температурі 1920 °С. Ванадій пластичний, однак його пластичність погіршується при наявності в металі домішок неметалів (кисню, азоту).

За звичайних умов ванадій — хімічно малоактивний метал внаслідок утворення на його поверхні захисної плівки. При нагріванні ванадій може взаємодіяти з деякими неметалами (киснем, галогенами, азотом), наприклад:

$$4V + 5O_2 = 2V_2O_5; \qquad 2V + 5F_2 = 2VF_5.$$

При кімнатній температурі він розчиняється тільки у фтороводневій кислоті і «царській водці». При нагріванні взаємодіє також з концентрованими сірчаною і азотною кислотами, наприклад:

$$2V + 10HNO_3 = V_2O_5 + 10NO_2 + 5H_2O.$$

Найбільш поширені сполуки ванадію, в яких він виявляє ступені окислення +4 і +5.

Оксид ванадію (V) V_2O_5 — червона кристалічна речовина, *отруйний*. Він є кислотним оксидом, однак може виявляти і слабкі основні властивості, реагуючи з сильними кислотами. При взаємодії оксиду ванадію (V) з лугами утворюються солі ванадієвих кислот:

$$V_2O_5 + 2KOH = \underset{\text{Метаванадат калію}}{2KVO_3} + H_2O;$$

$$V_2O_5 + 4KOH = \underset{\text{Пірованадат калію}}{K_4V_2O_7} + 2H_2O;$$

$$V_2O_5 + 6KOH = \underset{\text{Ортованадат калію}}{2K_3VO_4} + 3H_2O.$$

Сполуки ванадію (V) виявляють властивості окислювачів, наприклад:

$$\overset{+5}{V_2O_5} + 6HCl\ (\text{конц.}) = 2(\overset{+4}{V}O)Cl_2 + Cl_2 + 3H_2O.$$

Сіль $(VO)Cl_2$ називається хлоридом ванадилу.

Оксид ванадію (IV) VO_2 є амфотерним. Взаємодіє з кислотами:

$$VO_2 + H_2SO_4 = \underset{\text{Сульфат ванадилу}}{(VO)SO_4} + H_2O.$$

Реагує також з лугами:

$$4VO_2 + 2NaOH = Na_2V_4O_9 + H_2O.$$

При добуванні металу з руд, що містять ванадій, виділяють оксид ванадію (V) V_2O_5, який відновлюють металотермічним методом (кальцієм або алюмінієм):

$$3V_2O_5 + 10Al = 6V + 5Al_2O_3.$$

Ванадій є компонентом багатьох сплавів. Так, легована ним сталь має значну механічну міцність і пружність.

Ванадій добавляють і у сплави кольорових металів. Сплав з алюмінієм (масова частка ванадію 2—3 %) має високу твердість. Сплав нікелю з ванадієм хімічно стійкий.

Оксид ванадію (V) V_2O_5 застосовують у виробництві спеціального скла і як каталізатор окислення SO_2 в SO_3 у виробництві сірчаної кислоти.

Ніобій і тантал. Ніобій і тантал є рідкісними і розсіяними хімічними елементами, їх масові частки в земній корі становлять відповідно $1 \cdot 10^{-3}$ і $2 \cdot 10^{-4}$ %. У природі ніобій і тантал звичайно трапляються разом, супроводжуючи мінерали інших металів.

Ніобій і тантал — метали сірого кольору. Вони пластичні, тугоплавкі (температури плавлення дорівнюють відповідно 2470 і 3010 °С). Мають високу хімічну стійкість, при звичайній температурі розчиняються в суміші фтороводневої і азотної кислот.

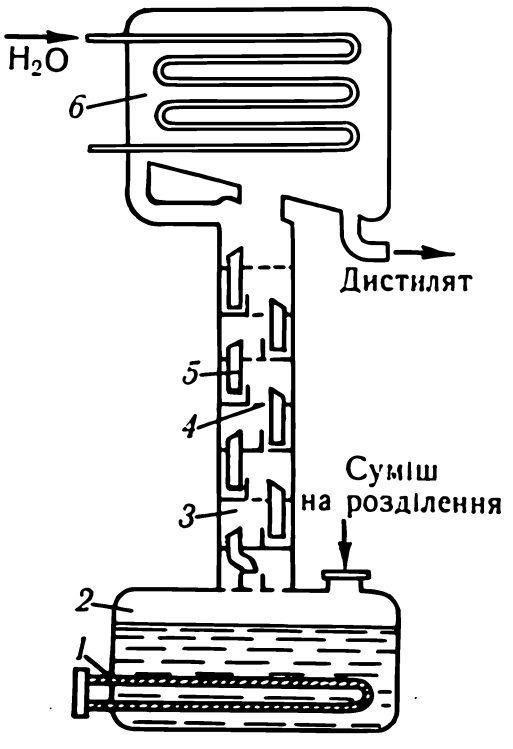


Рис. 15.1. Схема установки для розділення хлоридів ніобію і танталу методом ректифікації:

1 — електронагрівник; *2* — куб; *3* — ректифікаційна колона; *4* — дірчаста тарілка; *5* — переливний патрубок; *6* — конденсатор

Ніобій і тантал мають подібні властивості і звичайно супроводжують у природі один одного. Тому при виробництві цих металів виділяють разом їхні сполуки, а потім розділяють їх різними методами. Розглянемо два методи розділення, що застосовуються у виробництві ніобію і танталу.

1. Ректифікація. Ректифікацією можна розділити легколеткі сполуки з різними температурами кипіння. Ректифікацію проводять у спеціальних ректифікаційних колонах. Спрощену схему такої колони зображено на рис. 15.1. У куб колони вміщують суміш речовин, які розділяють. При нагріванні куба компоненти суміші починають випаровуватися, і пара, піднімаючись догори, досягає тарілки з отворами. Пара компонента з більш високою температурою кипіння частково конденсується на ній і стікає назад у куб, пара більш легкокиплячого компонента проходить крізь отвори в тарілці і піднімається вище. Чим більше таких тарілок у колоні, тим краще розділяються речовини. У верхній частині колони збирається практично один легкокиплячий компонент суміші. Пара його конденсується в холодильнику з водяним охолодженням і рідкий продукт (дистилят) виводиться з колони.

Щоб провести ректифікаційне розділення ніобію і танталу, зручно виділити ці метали у вигляді хлоридів: $NbCl_5$ (температура кипіння 247,5 °С) і $TaCl_5$ (температура кипіння 236 °С).

2. Екстракція. Цей метод розділення грунтується на різній розчинності речовин у рідинах, що не змішуються, наприклад у воді і органічному розчиннику, який не змішується з водою. Звичайно при екстракції у водний розчин суміші речовин добавляють органічний розчинник (екстрагент), у якому добре розчиняється один з компонентів розчину. Суміш перемішують, і після відстоювання вона розділяється на два шари, кожний з яких містить одну з речовин, які розділяють.

При розділенні сполук ніобію і танталу до водного розчину HF та їх комплексних фторидів $H_2[NbF_7]$ і $H_2[TaF_7]$ приливають органічний розчинник трибутилфосфат, що не змішується з водою. При цьому обидві сполуки переходять в органічний розчинник, який відділяють від водного розчину, що містить HF. Потім у розчин комплексних фторидів у трибутилфосфаті добавляють воду і перемішують. За таких умов сполука $H_2[NbF_7]$ гідролізується до $H_2[NbOF_7]$ і переходить у воду, в якій розчиняється краще, ніж у трибутилфосфаті. Сполука $H_2[TaF_7]$ гідролізу не піддається і залишається в неводному розчині.

Ніобій і тантал використовують для легування сталей: вони входять до складу жароміцних і магнітних сталей з підвищеною стійкістю проти корозії.

З ніобію і танталу виготовляють деталі хімічної апаратури, конденсатори і радіолампи для електронних і радіотехнічних приладів.

Розділ 16

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ ПОБІЧНИХ ПІДГРУП VI—VII ГРУП

§ 16.1. ХРОМ, МОЛІБДЕН, ВОЛЬФРАМ (ПОБІЧНА ПІДГРУПА VI ГРУПИ)

Побічну підгрупу VI групи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва складають хром Cr, молібден Mo і вольфрам W.

Будову електронних оболонок атомів хрому, молібдену і вольфраму можна зобразити такими формулами: Cr $3d^5 4s^1$, Mo $4d^5 5s^1$, W $5d^4 6s^2$. В атомах хрому і молібдену спостерігається «проскакування» електрона: один електрон з зовнішнього енергетичного рівня переходить на d-підрівень передостаннього рівня, проте загальне число валентних електронів у атомів елементів цієї підгрупи дорівнює шести. Відповідно до електронної будови атомів хром, молібден і вольфрам можуть виявляти у сполуках ступені окислення від +1 до +6.

Загальну характеристику елементів цієї підгрупи наведено в табл. 16.1.

Таблиця 16.1. **Елементи побічної підгрупи VI групи**

Показник	Cr	Mo	W
Порядковий номер	24	42	74
Відносна атомна маса	51,9961	95,94	183,85
Природні ізотопи	^{50}Cr, ^{52}Cr — ^{54}Cr	^{92}Mo, ^{94}Mo— ^{98}Mo, ^{100}Mo	^{180}W, ^{182}W— ^{184}W, ^{186}W
Електрони зовнішнього енергетичного рівня і d-підрівня передостаннього рівня	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$5d^4 6s^2$
Характерні ступені окислення	+2, +3, +6	+6	+6

Хром. Масова частка хрому в земній корі становить 0,02 %. Найважливішими мінералами, що входять до складу хромових руд, є хроміт, або хромистий залізняк, $Fe(CrO_2)_2$ та його різновиди, в яких залізо частково заміщене на магній, а хром — на алюміній.

Хром — сріблясто-сірий метал. Температура плавлення його становить 1890 °С, густина 7,19 г/см^3. Чистий хром досить пластичний, а технічний — найтвердіший з усіх металів.

Хром хімічно малоактивний. За звичайних умов він реагує тільки з фтором (з неметалів), утворюючи суміш фторидів. В азотній і концентрованій сірчаній кислотах він пасивується, вкриваючись захисною оксидною плівкою. У хлороводневій та розбавленій сірчаній кислотах розчиняється, при цьому, якщо кислота повністю звільнена від розчиненого кисню, утворюються солі хрому (II), а якщо реакція відбувається на повітрі — солі хрому (III):

$$Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2;$$
$$4Cr + 12HCl + O_2 = 4CrCl_3 + 4H_2 + 2N_2O.$$

Хром утворює такі оксиди і гідроксиди:

$$\overset{+2}{CrO} \text{ і } \overset{+2}{Cr}(OH)_2,\ \overset{+3}{Cr_2O_3} \text{ і } \overset{+3}{Cr}(OH)_3,\ \overset{+6}{CrO_3} \text{ і } \overset{+6}{H_2CrO_4}.$$

Оксид хрому (II) CrO і відповідний йому гідроксид хрому (II) $Cr(OH)_2$ виявляють основні властивості:

$$CrO + H_2SO_4 = CrSO_4 + H_2O.$$

Оксид хрому (III) Cr_2O_3 і гідроксид хрому (III) $Cr(OH)_3$ — амфотерні сполуки. Під час розчинення їх у розчинах лугів утворюються комплексні сполуки хрому:

$$Cr_2O_3 + 6NaOH + 3H_2O = 2Na_3[Cr(OH)_6],$$

а при сплавлянні з основами — хромати (III):

$$Cr_2O_3 + 2KOH = 2KCrO_2 + H_2O.$$

З кислотами Cr_2O_3 і $Cr(OH)_3$ дають солі хрому (III):

$$Cr_2O_3 + 6HCl = 2CrCl_3 + 3H_2O;$$
$$2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O.$$

Солі хрому (III) різноманітні за забарвленням, наприклад, $CrCl_3$ має фіолетове забарвлення, CrF_3 — зелене, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ — пурпурове. Розчини солей хрому (III) забарвлені у фіолетовий або зеленувато-фіолетовий колір внаслідок утворення комплексних іонів $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

Оксид хрому (III) можна добути прожарюванням $Cr(OH)_3$ або спалюванням дихромату амонію $(NH_4)_2Cr_2O_7$:

$$2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O;$$
$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O.$$

Гідроксид хрому (III) добувають дією водного розчину аміаку або лугів (взятих з нестачею) на солі хрому (III):

$$CrCl_3 + 3KOH = Cr(OH)_3\downarrow + 3KCl.$$

Оксид хрому (VI) CrO_3 — кислотний оксид. Його можна добути дією концентрованої сірчаної кислоти на насичений розчин дихромату калію $K_2Cr_2O_7$:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 2CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Гідроксидами хрому (VI) є дві кислоти: х р о м о в а H_2CrO_4 і д и х р о м о в а $H_2Cr_2O_7$. Обидві кислоти існують тільки у водних розчинах. Вони утворюються при розчиненні у воді оксиду хрому (VI).

На прикладі хрому видно, що із збільшенням ступеня окислення металу зростають кислотні і слабшають основні властивості оксидів і гідроксидів.

Солі хромової кислоти називаються х р о м а т а м и (VI) (часто ступінь окислення хрому не зазначають), наприклад K_2CrO_4 — хромат калію. Солі дихромової кислоти називаються д и х р о м а т а м и: $K_2Cr_2O_7$ — дихромат калію.

Хромати утворюються при взаємодії CrO_3 або розчинів хромових кислот з лугами:

$$CrO_3 + 2NaOH = Na_2CrO_4 + H_2O.$$

Дихромати утворюються при дії на хромати кислот:

$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O.$$

Можливий і зворотний перехід при добавлянні лугів до розчинів дихроматів:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2NaOH = 2Na_2CrO_4 + H_2O.$$

Рівноваги в системі хромат — дихромат можна подати такими рівняннями в іонній формі:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O;$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + H_2O.$$

Отже, в кислих розчинах існують переважно дихромати (вони забарвлюють розчини в оранжевий колір), а в лужних — хромати (розчини жовтого кольору).

Для сполук хрому характерні окислювально-відновні реакції. Сполуки хрому (II) — сильні відновники. Вони легко окислюються навіть киснем повітря, наприклад:

$$4\overset{+2}{Cr}Cl_2 + O_2 + 4HCl = 4\overset{+3}{Cr}Cl_3 + 2H_2O.$$

Для сполук хрому (III) також характерне виявлення відновних властивостей. Під дією окислювачів вони переходять у сполуки хрому (VI) — хромати (у лужному середовищі) і дихромати (у кислому середовищі), наприклад:

$$2Na_3[\overset{+3}{Cr}(OH)_6] + 3Br_2 + 4NaOH = 2Na_2\overset{+6}{Cr}O_4 + 6NaBr + 8H_2O;$$

$$5\overset{+3}{Cr}_2(SO_4)_3 + 6KMnO_4 + 11H_2O = 3K_2\overset{+6}{Cr}_2O_7 + 2H_2\overset{+6}{Cr}_2O_7 + 6MnSO_4 + 9H_2SO_4.$$

Хромати і дихромати — сильні окислювачі. Особливо сильні окислювальні властивості вони виявляють у кислому середовищі:

$$3Na_2SO_3 + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O.$$

Виробництво хрому з хромистого залізняку — складний технологічний процес, який складається з кількох стадій. Спочатку руду сплавляють з содою, продуваючи крізь її розплав повітря. В результаті утворюється хромат натрію Na_2CrO_4, який легко відділяється від сполук заліза, оскільки на відміну від інших продуктів реакції він розчинний у воді. Розчин хромату натрію підкислюють і отримують дихромат натрію $Na_2Cr_2O_7$. Потім дихромат натрію, виділений з розчину, відновлюють вуглецем до оксиду хрому (III):

$$Na_2Cr_2O_7 + 3C = Na_2O + Cr_2O_3 + 3CO.$$

Оксид хрому (III) відновлюють алюмінієм або кремнієм:

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3;$$
$$2Cr_2O_3 + 3Si = 4Cr + 3SiO_2.$$

Хром широко використовують у промисловості. Він є компонентом нержавіючих сталей (для легування сталей застосовують сплав хрому з залізом — ферохром). Сталі, що містять хром, жароміцні і мають високу стійкість проти корозії.

Хром використовують як покриття металевих поверхонь різних виробів (годинники, деталі автомобілей, посуд). Такі покриття звичайно наносять електрохімічним способом. Хромові покриття захищають метали від корозії, надають виробам привабливого зовнішнього вигляду.

Оксид хрому (VI) застосовується як компонент електролітів хромування.

Дихромат калію $K_2Cr_2O_7$ (хромпік), дихромат натрію $Na_2Cr_2O_7$ і дихромат амонію $(NH_4)_2Cr_2O_7$ застосовують

для дублення шкір, у виробництві сірників, фарб, вибухових речовин. Насичений розчин $K_2Cr_2O_7$ у концентрованій сірчаній кислоті (хромова суміш) використовується в хімічних лабораторіях для миття посуду.

Хромокалієві галуни $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ і сульфат хрому (III) $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ застосовують як протраву при фарбуванні тканин, для дублення шкір, забарвлювання кераміки. Багато сполук хрому використовують для приготування олійних фарб: $PbCrO_4$ — «жовтий крон», $SrCrO_4$ — «стронціановий жовтий».

Молібден і вольфрам. Молібден і вольфрам належать до рідкісних металів, їхні масові частки в земній корі дорівнюють відповідно $3 \cdot 10^{-4}$ і $1 \cdot 10^{-4}$ %. Найважливішими мінералами молібдену і вольфраму є: молібденіт MoS_2, шеєліт $CaWO_4$ і вольфраміт $(Fe, Mn)WO_4$.

Молібден і вольфрам — це світло-сірі метали. Густина їх дорівнює 10,22 г/см^3 (Mo) і 19,32 г/см^3 (W), а температури плавлення становлять 2660 °С (Mo) і 3387 °С (W). Вольфрам має найбільшу температуру плавлення з усіх металів.

Молібден і вольфрам хімічно менш активні, ніж хром. З неметалами вони реагують при сильному нагріванні. Не розчиняються в хлороводневій, азотній і сірчаній кислотах, розчиняються в суміші азотної і фтороводневої кислот:

$$W + 6HNO_3 + 8HF = H_2[WF_8] + 6NO_2 + 6H_2O.$$

Найбільш стійкі сполуки, в яких молібден і вольфрам виявляють ступінь окислення +6.

Оксид молібдену (VI) MoO_3 і оксид вольфраму (VI) WO_3 виявляють кислотні властивості. Вони розчиняються у розчинах лугів і у водному розчині аміаку з утворенням молібдатів і вольфраматів:

$$MoO_3 + 2NaOH = \underset{\text{Молібдат натрію}}{Na_2MoO_4} + H_2O;$$

$$WO_3 + 2NH_4OH = \underset{\text{Вольфрамат амонію}}{(NH_4)_2WO_4} + H_2O.$$

Молібдати і вольфрамати є солями кислот молібденової H_2MoO_4 (біла малорозчинна речовина) і вольфрамової H_2WO_4 (жовта малорозчинна речовина).

Більшу частину молібдену і вольфраму, які добувають, використовують для легування сталей. Молібденом легують конструкційні сталі, вольфрамом — переважно інструментальні сталі. Молібден добавляють також до чавуну для добування кислотостійкого матеріалу. Вольфрам, як

найбільш тугоплавкий метал, використовується для виробництва жароміцних сплавів.

Карбід вольфраму WC, що має високу твердість і зносостійкість, йде на виготовлення різального інструменту.

Молібдат амонію — важливий компонент мікродобрив, необхідний рослинам. Оксиди MoO_3 і WO_3 використовуються у виробництві кераміки і емалей.

Вольфрамові бронзи — сполуки типу Na_xWO_3 або K_xWO_3 використовують як напівпровідникові матеріали.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

а) $Na_2CrO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow$
$\rightarrow Na_3[Cr(OH)_6]$;

б) $Cr \rightarrow CrCl_2 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3$;

в) $WO_3 \rightarrow K_2WO_4 \rightarrow H_2WO_4 \rightarrow WO_3$.

2. Методом електронного балансу доберіть коефіцієнти в схемах окислювально-відновних реакцій:

а) $NaI + Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + H_2O$;

б) $H_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow S + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$;

в) $Na_2MoO_4 + Zn + HCl \rightarrow Mo_2O_5 + ZnCl_2 + NaCl + H_2O$.

§ 16.2. МАРГАНЕЦЬ, ТЕХНЕЦІЙ, РЕНІЙ (ПОБІЧНА ПІДГРУПА VII ГРУПИ)

Побічну підгрупу VII групи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва складають марганець Mn, технецій Tc і реній Re.

Будова електронних оболонок атомів елементів цієї підгрупи така: $(n-1)d^5ns^2$. На зовнішніх енергетичних рівнях атомів по два s-електрони, ще по 5 валентних електронів перебуває на d-підрівнях передостанніх енергетичних рівнів атомів. Відповідно до такої електронної будови марганець, технецій і реній виявляють у сполуках ступені окислення від $+2$ до $+7$.

Загальну характеристику елементів цієї підгрупи наведено в табл. 16.2.

Марганець. Марганець досить широко поширений у природі: його масова частка становить 0,09 %.

Марганець утворює кілька мінералів, з яких найбільше практичне значення має піролюзит MnO_2.

Марганець — світло-сірий твердий і крихкий метал. Температура плавлення його 1245 °C. Марганець має досить високу хімічну активність. Він реагує з соляною і розбавленими сірчаною і азотною кислотами, наприклад:

Таблиця 16.2. **Елементи побічної підгрупи VII групи**

Показник	Mn	Tc	Re
Порядковий номер	25	43	75
Відносна атомна маса	54,9380	97,9072	186,207
Природні ізотопи	^{55}Mn	^{97}Tc, ^{98}Tc, ^{99}Tc	^{185}Re, ^{187}Re
Електрони зовнішнього енергетичного рівня і *d*-підрівня передостаннього рівня	$3d^54s^2$	$4d^55s^2$	$5d^56s^2$
Характерні ступені окислення	+2, +4, +7	+4, +7	+7

$$Mn + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2;$$
$$3Mn + 8HNO_3\ (\text{розб.}) = 3Mn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

У концентрованих сірчаній і азотній кислотах марганець не розчиняється (пасивується).

Марганець утворює кілька оксидів. Найбільш стійкими є $\overset{+2}{Mn}O$, $\overset{+3}{Mn}_2O_3$, $\overset{+4}{Mn}O_2$, $\overset{+7}{Mn}_2O_7$.

Оксид марганцю (II) MnO, оксид марганцю (III) Mn_2O_3 і відповідні їм гідроксиди $Mn(OH)_2$ і $Mn(OH)_3$ — речовини основного характеру. Вони взаємодіють з кислотами з утворенням солей марганцю (II) або (III), наприклад:

$$Mn(OH)_2 + 2HCl = MnCl_2 + 2H_2O.$$

Багато солей марганцю (II) — $MnCl_2$, $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$ — добре розчиняються у воді. Вони забарвлюють водні розчини у слабко-рожевий колір, характерний для комплексів марганцю з водою $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$.

Солі марганцю (II) виявляють властивості слабких відновників. Сильними окислювачами вони можуть бути окислені до сполук марганцю з більш високими ступенями окислення, наприклад:

$$2\overset{+2}{Mn}(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2H\overset{+7}{Mn}O_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Оксид марганцю (IV), або оксид марганцю (IV), MnO_2 — чорно-коричнева речовина, практично нерозчинна у воді. Цей оксид і гідроксид $Mn(OH)_4$ — амфотерні речовини. При взаємодії MnO_2 з сірчаною кислотою утворюється малостійкий сульфат марганцю (IV):

$$MnO_2 + 2H_2SO_4 = Mn(SO_4)_2 + 2H_2O.$$

При сплавлянні MnO_2 з лугами відбувається реакція з утворенням манганатів (IV):

$$MnO_2 + 2KOH = K_2MnO_3 + H_2O.$$

Оксид марганцю (IV) залежно від речовин, з якими він реагує, може виявляти властивості як окислювача, так і відновника, наприклад:

$$4HCl + \overset{+4}{Mn}O_2 = \overset{+2}{Mn}Cl_2 + Cl_2 + 2H_2O;$$

$$2\overset{+4}{Mn}O_2 + 3PbO_2 + 6HNO_3 = 2H\overset{+7}{Mn}O_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

У першій реакції MnO_2 виступає як окислювач, у другій — як відновник.

Оксид марганцю (VII) Mn_2O_7 виявляє кислотні властивості. Під час взаємодії цього оксиду з водою утворюється сильна марганцева кислота $HMnO_4$, яка існує тільки в розчинах:

$$Mn_2O_7 + H_2O = 2HMnO_4.$$

Оксид Mn_2O_7 і кислота $HMnO_4$ є сильними окислювачами.

Сильні окислювальні властивості виявляють і солі марганцевої кислоти — перманганати, або манганати (VII). Найбільш поширений перманганат калію $KMnO_4$ — темно-фіолетова кристалічна речовина. Відновлення перманганату калію в середовищах різної кислотності відбувається згідно із схемою

$$\text{Відновник} + KMnO_4 \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow[\text{середовище}]{\text{Кисле}} \text{Марганець (II)} \ (Mn^{2+}) \\ \xrightarrow[\text{середовище}]{\text{Нейтральне}} \text{Марганець (IV)} \ (MnO_2) \\ \xrightarrow[\text{середовище}]{\text{Лужне}} \text{Марганець (VI)} \ (MnO_4^{2-}) \end{cases}$$

Приклади реакцій з участю перманганату калію в різних середовищах (кислому, нейтральному і лужному):

$$5K_2SO_3 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 3H_2SO_4 = 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O;$$

$$3K_2SO_3 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + H_2O = 2\overset{+4}{Mn}O_2 + 3K_2SO_4 + 2KOH;$$

$$K_2SO_3 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 2KOH = 2K_2\overset{+6}{Mn}O_4 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Ці приклади показують залежність продуктів відновлення сполук марганцю (VII) від кислотності середовища.

Для добування марганцю його руди переробляють, добуваючи оксид Mn_2O_3, який відновлюють алюмінієм або кремнієм:

$$Mn_2O_3 + 2Al = 2Mn + Al_2O_3.$$

Більш чистий марганець добувають електролізом водного розчину сульфату марганцю (II) $MnSO_4$.

Марганець відіграє важливу роль у металургії. Він входить до складу чавуну. При виплавці сталі марганець застосовують як розкислювач (зв'язує кисень: $Mn + O = MnO$) і десульфуризатор (зв'язує сірку: $Mn + S = MnS$).

На основі марганцю виробляють багато сплавів, наприклад манганін (сплав з міддю і нікелем), марганцеву бронзу (сплав з міддю), феромарганець (сплав із залізом).

Сульфат марганцю (II) $MnSO_4$ використовують у сільському господарстві як мікродобрива. Оксид марганцю (IV) MnO_2 застосовують у хімічних джерелах струму, у виробництві скла. Перманганат калію $KMnO_4$ застосовують для відбілювання тканин, як антисептик і при добуванні органічних сполук.

Технецій і реній. Існування елемента № 43 (екамарганцю) передбачив ще Д. І. Менделєєв, відкривши періодичний закон. Тільки в 1937 р. елемент № 43 був добутий штучно з допомогою ядерної реакції.

Сліди технецію виявлено в продуктах розпаду природного урану, проте їх кількості незначні. Тому технецій можна вважати штучним радіоактивним елементом.

Можливість існування ренію також була передбачена Д. І. Менделєєвим, який умовно назвав цей елемент двімарганцем. Реній був відкритий у 1925 р. У природі його міститься мало (рідкісний елемент) — масова частка ренію в земній корі становить $1 \cdot 10^{-7}$ %. Реній не утворює власних руд, є розсіяним елементом. Звичайно в невеликих кількостях він міститься в рудах інших елементів (молібдену, міді).

Технецій і реній — сріблясто-білі метали. Температура плавлення дорівнює 2200 °С (Tc) і 3190 °С (Re). У хімічному відношенні вони менш активні, ніж марганець.

Для технецію добуто різні сполуки. Найбільш стійкими є сполуки технецію (VII) і (IV). Сполуки технецію (VII), наприклад $KTcO_4$ — п е р т е х н е т а т к а л і ю, є окислювачами, вони відновлюються до сполук технецію (IV):

$$2K\overset{+7}{Tc}O_4 + 7Zn + 16HCl = 2\overset{+4}{Tc}O_2 \cdot 2H_2O + 7ZnCl_2 + 2KCl + 4H_2O.$$

У ренію найбільш стійкі сполуки в ступені окислення +7. Оксид ренію (VII) Re_2O_7 виявляє кислотні властивості. При взаємодії з водою він утворює сильну р е н і є в у кислоту, яка існує тільки в розчині:

$$Re_2O_7 + H_2O = 2HReO_4.$$

Сполуки ренію (VII) — слабкі окислювачі.

У промислових масштабах металічний реній звичайно добувають, відновлюючи воднем перренат амонію (сіль ренієвої кислоти):

$$2NH_4ReO_4 + 4H_2 = 2Re + N_2 + 8H_2O.$$

Реній та його сполуки знаходять застосування в промисловості. Сплави ренію з молібденом і вольфрамом тугоплавкі і жароміцні. З ренію виготовляють деталі електроламп і електронних приладів. Реній та його сполуки застосовують як ефективні каталізатори в хімічній промисловості.

Задачі

1. Методом електронного балансу доберіть коефіцієнти в схемах окислювально-відновних реакцій:

а) $H_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow S + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$;

б) $MnSO_4 + KClO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + KCl + H_2O$.

2. Напишіть рівняння реакцій, які відбуваються під час добування марганцю електролізом водного розчину сульфату марганцю (II).

3. Обчисліть масу технічного кремнію (масова частка Si — 98 %), потрібного для відновлення 82,3 кг концентрату, якщо масова частка Mn_2O_3 в ньому становить 96 %. *Відповідь:* 21,4 кг.

4. Напишіть рівняння реакцій, з допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

$$Mn \rightarrow Mn(NO_3)_2 \rightarrow HMnO_4 \rightarrow MnO_2 \rightarrow MnCl_2 \rightarrow Mn(OH)_2 \rightarrow \rightarrow MnSO_4.$$

Розділ 17

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ ПОБІЧНОЇ ПІДГРУПИ VIII ГРУПИ

До побічної підгрупи VIII групи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва входять дев'ять елементів: залізо Fe, кобальт Co, нікель Ni, що складають родину заліза, і рутеній Ru, родій Rh, паладій Pd, осмій Os, іридій Ir, платина Pt, які складають родину платини.

Будова електронних оболонок атомів елементів, що входять до складу родини заліза, така: Fe $3d^64s^2$, Co $3d^74s^2$, Ni $3d^84s^2$. Валентними електронами можуть бути електрони зовнішнього енергетичного рівня і частина електронів d-підрівня передостаннього рівня. Так, атоми заліза,

кобальту і нікелю виявляють ступені окислення +2 і +3; добуто також сполуки заліза (IV) і (VI).

Загальна характеристика елементів родини заліза наведена в табл. 17.1, а родини платини — в табл. 17.2.

Таблиця 17.1. **Елементи родини заліза**

Показник	Fe	Co	Ni
Порядковий номер	26	27	28
Відносна атомна маса	55,487	58,9332	58,69
Природні ізотопи	^{54}Fe, ^{56}Fe — ^{58}Fe	^{57}Co, ^{59}Co	^{58}Ni, ^{60}Ni — ^{62}Ni, ^{64}Ni
Електрони зовнішнього енергетичного рівня і *d*-підрівня передостаннього рівня	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$
Характерні ступені окислення	+2, +3	+2, +3	+2

§ 17.1. ЗАЛІЗО

Поширення в природі. Залізо є одним з найпоширеніших елементів у природі, поступаючись лише кисню, кремнію та алюмінію. Його масова частка в земній корі становить 5,10 %.

Залізо входить до складу більшості гірських порід. Основними залізними рудами є магнітний залізняк (мінерал магнетит Fe_3O_4), червоний залізняк (мінерал гематит Fe_2O_3), бурий залізняк (мінерал гетит $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ або лимоніт $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$), шпатовий залізняк (мінерал сидерит $FeCO_3$).

Властивості. Залізо — це сріблясто-білий метал. На повітрі він піддається корозії, вкриваючись іржею. Чисте залізо досить м'яке і пластичне. Густина становить 7,87 г/см^3, температура плавлення 1539 °С.

Залізо за звичайних умов кристалізується в кубічній об'ємно-центрованій кристалічній решітці (див. рис. 10.4, *а*). В інтервалі температур 910—1390 °С залізо утворює кубічну гранецентровану решітку (див. рис. 10.4, *б*). Така здатність речовини утворювати різні типи структури називається поліморфізмом.

Залізо досить хімічно активний метал.

1. Взаємодія з неметалами. При нагріванні залізо реагує з багатьма неметалами (киснем, галогенами, сіркою, вуглецем), наприклад:

$$Fe + S = FeS; \qquad 2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3.$$

Таблиця 17.2. **Елементи родини платини**

Показник	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Порядковий номер	44	45	46	76	77	78
Відносна атомна маса	101,07	102,9055	106,42	190,2	192,22	195,08
Природні ізотопи	^{96}Ru, ^{98}Ru — ^{102}Ru, ^{104}Ru	^{103}Rh	^{102}Pd, ^{104}Pd — ^{106}Pd, ^{108}Pd, ^{110}Pd	^{184}Os, ^{187}Os — ^{190}Os, ^{192}Os	^{191}Ir, ^{193}Ir	^{190}Pt, ^{192}Pt, ^{194}Pt — ^{196}Pt, ^{198}Pt
Електрони зовнішнього енергетичного рівня і *d*-підрівня передостаннього рівня	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10} 5s^0$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$
Характерні ступені окислення	+4, +8	+3, +4	+2	+4, +8	+3, +4	+2, +4

2. Взаємодія з водою. Залізо реагує з водою лише при високих температурах (понад 700 °С):

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

3. Взаємодія з кислотами. Залізо розчиняється в соляній і розбавленій сірчаній кислотах, утворюючи солі заліза (II) і водень, наприклад:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2.$$

У досить концентрованій сірчаній кислоті реакція відбувається за рівнянням:

$$Fe + 2H_2SO_4 = FeSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

У сірчаній кислоті дуже високої концентрації (практично безводній) залізо пасивується, що дає змогу зберігати і перевозити сірчану кислоту в залізній тарі.

З розбавленою азотною кислотою залізо взаємодіє. Продукти взаємодії залежно від концентрації кислоти можуть бути різними, наприклад:

$$4Fe + 10HNO_3 = 4Fe(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O;$$
$$Fe + 6HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O.$$

У концентрованій азотній кислоті залізо пасивується.

4. Взаємодія з солями. Залізо може витісняти деякі метали (електродні потенціали яких більш позитивні, ніж у заліза) з розчинів їх солей, наприклад:

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu.$$

5. Взаємодія з оксидом вуглецю (II). Залізо, взаємодіючи з оксидом вуглецю (II), утворює пентакарбоніл заліза:

$$Fe + 5CO = [Fe(CO)_5].$$

Цю сполуку застосовують для добування чистого металу.

Сполуки. Залізо утворює такі оксиди і гідроксиди: FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$. Усі ці речовини у воді практично не розчиняються.

Оксид заліза (II) FeO і гідроксид заліза (II) $Fe(OH)_2$ — речовини основного характеру, легко взаємодіють з кислотами:

$$Fe(OH)_2 + H_2SO_4 = FeSO_4 + 2H_2O.$$

Оксид заліза (II) можна добути, відновлюючи оксид заліза (III) воднем:

$$Fe_2O_3 + H_2 = 2FeO + H_2O.$$

Гідроксид заліза (II) утворюється при дії лугів на розчини солей заліза (II):

$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.$$

Ця реакція мусить відбуватися без доступу повітря. В протилежному разі гідроксид заліза (II) легко окислюється до гідроксиду заліза (III):

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3.$$

Оксид заліза (III) Fe_2O_3 і гідроксид заліза (III) $Fe(OH)_3$ (точніше, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$) виявляють амфотерні властивості, вони взаємодіють з кислотами і з лугами:

$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O;$$
$$Fe(OH)_3 + 3KOH = K_3[Fe(OH)_6];$$
$$Fe_2O_3 + 2KOH = 2KFeO_2 + H_2O.$$

При цьому гідроксид розчиняється при нагріванні в розчинах лугів, оксид — у розплавах твердих лугів.

Гідроксид заліза (III) можна добути дією лугів на солі заліза (III):

$$FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3 + 3KCl.$$

При прожарюванні $Fe(OH)_3$ утворюється оксид заліза (III):

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O.$$

Оксид заліза (II, III) Fe_3O_4 — це продукт взаємодії FeO і Fe_2O_3. Його формулу можна подати у вигляді $FeO \times \times Fe_2O_3$. Цей оксид утворюється при високотемпературній взаємодії заліза з водою і киснем. Під час розчинення оксиду Fe_3O_4 в кислотах утворюються солі заліза (II) і (III):

$$Fe_3O_4 + 4H_2SO_4 = FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O.$$

Залізо має солі в двох ступенях окислення: +2 і +3. Розчини солей заліза (II) безбарвні, а розчини солей заліза (III) мають жовте забарвлення.

Солі заліза (II) під дією окислювачів виявляють відновні властивості. Якщо реакція відбувається в кислому середовищі, то вони переходять в солі заліза (III), наприклад:

$$10\overset{+2}{Fe}SO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 =$$
$$= 5\overset{+3}{Fe}(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Солі заліза (III) — слабкі окислювачі. Під дією відновників вони переходять у сполуки заліза (II), наприклад:

$$2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + I_2 + 2KCl.$$

Наявність у розчині іонів заліза (II) і (III) можна довести за допомогою таких якісних реакцій. Якісна реакція на іони заліза (II) основана на дії комплексної сполуки $K_3[Fe(CN)_6]$, яка називається червоною кров'яною сіллю. В результаті реакції випадає осад темно-синього кольору (турнбулева синь, або берлінська лазур):

$$FeSO_4 + K_3[Fe(CN)_6] = K[FeFe(CN)_6]\downarrow + K_2SO_4$$
$$\text{або } Fe^{2+} + K^+ [Fe(CN)_6]^{3-} = K[FeFe(CN)_6]\downarrow.$$

У сполуку $K[FeFe(CN)_6]$ залізо входить у двох ступенях окислення: +2 і +3.

Для виявлення іонів заліза (III) застосовують жовту кров'яну сіль $K_4[Fe(CN)_6]$. Про наявність сполук заліза (III) свідчить також утворення турнбулевої сині:

$$FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] = K[FeFe(CN)_6]\downarrow + 3KCl$$
$$\text{або } Fe^{3+} + K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} = K[FeFe(CN)_6]\downarrow.$$

Виявити іони Fe^{3+} можна також реакцією з тіоціанатом калію KNCS або амонію NH_4NCS:

$$FeCl_3 + 3KNCS = Fe(NCS)_3 + 3KCl$$
$$\text{або } Fe^{3+} + 3NCS^- = Fe(NCS)_3.$$

В результаті реакції розчин набуває криваво-червоного забарвлення.

Застосування. Залізо та його сполуки мають велике значення для народного господарства. Сплави заліза з вуглецем та іншими речовинами — сталі є основними конструкційними матеріалами.

У хімічній промисловості залізо використовують як каталізатор (у синтезі аміаку, органічних сполук).

Пірит FeS_2 (природна сполука) використовується у виробництві сірки та сірчаної кислоти. Оксид заліза (III) Fe_2O_3 застосовують у виробництві жовтих, червоних і коричневих фарб, кераміки, емалей, цементу, термітних сумішей, магнітних матеріалів.

Сульфат заліза (II) $FeSO_4$ і залізний купорос $FeSO_4 \times \times 7H_2O$ використовують як електроліт у гальванотехніці і пестицид у сільському господарстві. Хлорид заліза (III) $FeCl_3$ застосовують як протраву при фарбуванні тканин, для травлення друкарських плат.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe \rightarrow FeSO_4 \begin{cases} \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \\ \rightarrow Fe(OH)_2 \end{cases} \rightarrow Fe(OH)_3.$$

2. На часткове відновлення 120 г оксиду заліза (III) витрачено водень об'ємом 5,6 л за нормальних умов. Який оксид заліза утворився в результаті реакції?

3. Залізну пластинку масою 20,4 г занурили в розчин сульфату міді (II). Визначте масу заліза, що перейшло в розчин до моменту, коли маса пластинки почала дорівнювати 22,0 г. *Відповідь:* 11,2 г.

§ 17.2. ДОБУВАННЯ ЧАВУНУ, СТАЛІ І ЧИСТОГО ЗАЛІЗА

Чавун. Чавун — сплав заліза, що містить вуглець (2—6 % за масою), кремній, марганець, фосфор, сірку та інші компоненти. Це твердий і крихкий матеріал.

Чавун виплавляють у доменних печах, виготовлених з вогнетривких матеріалів. На рис. 17.1 зображено схему доменної печі. Нижня частина печі — горн; у ньому накопичуються чавун, шлаки, які виводяться крізь спеціальні отвори. У верхній частині горна є патрубки для вдування повітря або кисню. Розпар і шахта — частини печі, в яких відбуваються процеси згоряння палива, відновлення оксидів заліза, утворення чавуну. Через колошник (верхня частина печі) у домну загружають шихту — концентрат залізної руди, коксу і флюсу (вапняк $CaCO_3$).

Перед виплавкою чавуну залізну руду збагачують методами магнітної сепарації і флотації.

У печі відбуваються такі хімічні процеси. Кокс згоряє, сполучаючись з киснем, оксид вуглецю (IV), що утворюється, реагує з надлишком вуглецю (коксом) з утворенням оксиду вуглецю (II):

$$C + O_2 = CO_2; \qquad CO_2 + C = 2CO.$$

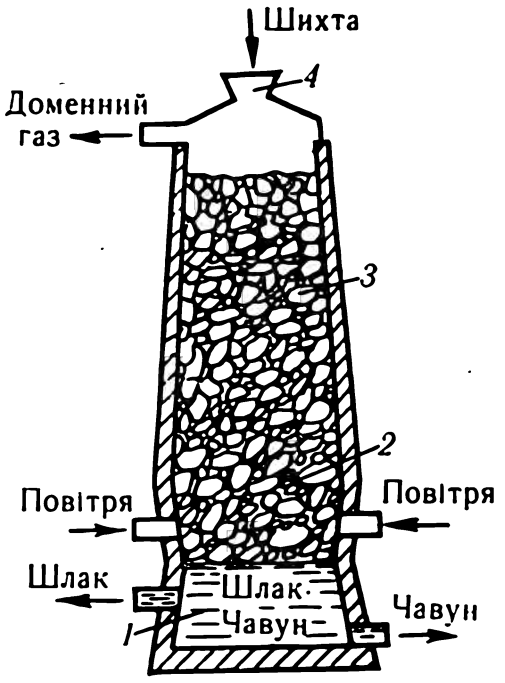


Рис. 17.1. Схема доменної печі:
1 — горн; *2* — розпар; *3* — шахта; *4* — колошник

В результаті першої реакції виділяється велика кількість теплоти, яка необхідна для здійснення наступного процесу відновлення оксидів заліза. Під дією оксиду вуглецю (II) оксиди заліза, що містяться в концентраті, поступово відновлюються до металу:

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2;$$
$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2;$$
$$FeO + CO = Fe + CO_2.$$

Деяка кількість оксидів заліза відновлюється також коксом:

$$3Fe_2O_3 + C = 2Fe_3O_4 + CO.$$

Металічне залізо, що утворюється, може реагувати з вуглецем і CO, утворюючи карбід заліза, який часто входить до складу чавуну:

$$3Fe + C = Fe_3C \quad \text{або} \quad 3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2.$$

Інші оксиди — SiO_2, Mn_2O_3, які містяться в шихті, також частково відновлюються:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO;$$
$$Mn_2O_3 + 3C = 2Mn + 3CO.$$

Виділені в результаті реакції елементи (кремній, марганець) входять до складу чавуну.

Оксиди кремнію, алюмінію та інші оксиди, що містяться в шихті, взаємодіють з оксидом кальцію, який утворюється при розкладанні вапняку (флюсу):

$$CaCO_3 = CaO + CO_2;$$
$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3;$$
$$CaO + Al_2O_3 = Ca(AlO_2)_2.$$

В результаті утворюються шлаки, які легко відділяються від чавуну.

Доменний газ, що виходить з печі,— це суміш CO, CO_2, азоту та інших речовин. Цей газ використовують для нагрівання повітря, що надходить у піч.

З чавуну відливають різні вироби, однак більшу частину чавуну переробляють у сталь.

Сталь. Сталь — це ковкий сплав заліза з вуглецем та іншими речовинами (металами і неметалами). Масова частка вуглецю в сталі не перевищує 2 %.

Сталь виробляють з чавуну (переробка чавуну) і металевого лому. В процесі переробки чавуну на сталь зменшується вміст різних речовин у сплаві: вуглецю, кремнію, фосфору, сірки, марганцю. Вилучення цих домішок грунту-

ється на реакціях їх окислення киснем або оксидом заліза в розплаві (виплавка сталі).

При взаємодії кисню з компонентами розплавленого чавуну відбувається ряд процесів. Перш за все це реакція газу із залізом — компонентом, концентрація якого найбільша:

$$2Fe + O_2 = 2FeO.$$

Утворений FeO, а також оксиди заліза, які містяться в металевому залізному ломі, що використовується як сировина, взаємодіють з різними компонентами сплаву, наприклад:

$$FeO + C = Fe + CO;$$
$$2FeO + Si = 2Fe + SiO_2;$$
$$5FeO + 2P = 5Fe + P_2O_5.$$

Оксиди, що утворюються, взаємодіючи з флюсами, які добавляють у піч при виплавці сталі ($CaCO_3$), утворюють шлаки. Шлаки легко видаляються з печі.

Якщо кисень продувають крізь розплавлений чавун, то можливе також безпосереднє окислення домішок киснем:

$$2C + O_2 = 2CO;$$
$$Si + O_2 = SiO_2;$$
$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5.$$

Для видалення надлишкового кисню в процесі добування сталі в розплавлений чавун вводять розкислювачі (марганець, ванадій, титан), які взаємодіють з надлишковим FeO:

$$FeO + Mn = MnO + Fe.$$

Утворені оксиди переходять у шлак.

При виплавці сталей в них вводять легуючі добавки, для чого використовують кремній, марганець, кобальт, нікель, ванадій, хром, вольфрам, молібден, титан, алюміній та інші метали. Змінюючи склад, можна добути сталі, що мають підвищену міцність, зносостійкість, корозійну стійкість (нержавіючі сталі).

Застосовується кілька способів добування сталі. При конверторному способі кисень (рідше повітря) продувають крізь розплавлений чавун у спеціальних апаратах — конверторах. Це високопродуктивний спосіб, що дає змогу добувати сталь високої якості.

При мартенівському способі добування сталі кисень або повітря пропускають над розплавленим

чавуном. При цьому залізо окислюється у поверхневому шарі. Мартенівський спосіб менш економічний, ніж конверторний, сталь виходить нижчої якості, тому в наш час виробництво сталі мартенівським способом скорочується.

Для виробництва сталі застосовується також електротермічний спосіб, при якому як сировина використовується переважно лом, до якого добавляють трохи чавуну. Окислення вуглецю, фосфору і деяких інших домішок здійснюється також киснем і оксидами заліза, що містяться в ломі. Електропечі дають змогу досягти більш високої температури розплаву, ніж інші установки, тому цей спосіб часто застосовують для виплавки сталей, легованих тугоплавкими металами.

Пряме відновлення залізних руд. Для добування чистого заліза, яке використовують у виробництві спеціальних сплавів, застосовують метод прямого відновлення руд до металу, минаючи стадії виробництва чавуну і сталі.

Щоб ефективно здійснити такий процес, руду ретельно очищають від домішок. Очищена руда, яку піддають відновленню до заліза, містить практично лише оксиди заліза. Як відновник залізних руд до металу звичайно використовують водень.

При відновленні руд воднем залізо, яке добувають, не доводять до температури плавлення, воно лише трохи спікається, в результаті метал формується і виділяється у вигляді окатишів або губки. Масова частка заліза у відновленому продукті становить 98—99 %. Якщо прямим відновленням добувають сировину для дальшої виплавки сталі, то вона звичайно містить 90—93 % заліза.

Добування заліза високої чистоти. Для багатьох галузей техніки потрібне залізо високого ступеня чистоти. Очищення технічного заліза звичайно проводять карбонільним методом, в основі якого лежить реакція сполучення заліза з оксидом вуглецю (II):

$$Fe + 5CO = [Fe(CO)_5].$$

Пентакарбоніл заліза, що утворюється,— рідина, яку легко відділити від домішок перегонкою. При температурі близько 250 °С карбоніл розкладається з утворенням чистого заліза у вигляді порошку:

$$[Fe(CO)_5] = Fe + 5CO\uparrow.$$

Якщо добутий порошок піддають переплавленню у вакуумі або в атмосфері водню, то утворюється метал

з масовою часткою заліза 99,98—99,999 %. Ще більш глибокого ступеня очистки заліза (до 99,9999 %) можна досягти методом зонної плавки.

§ 17.3. КОБАЛЬТ І НІКЕЛЬ

Поширення в природі. Масові частки кобальту і нікелю в земній корі становлять відповідно $3 \cdot 10^{-3}$ і $8 \cdot 10^{-3}$ %. Найважливішими мінералами кобальту і нікелю є кобальтин CoAsS, ліннеїт Co_3S_4, пентландит (Fe, Ni)S, нікелін NiAs. Кобальт і нікель часто супроводять один одного в природі.

Властивості. Кобальт — це сріблясто-сірий метал, нікель — сріблясто-білий. Температури плавлення металів відповідно дорівнюють 1492 і 1455 °С, густина — 8,84 і 8,91 г/см^3.

У хімічних реакціях кобальт і нікель менш активні, ніж залізо. Вони розчиняються в розбавлених кислотах з виділенням водню і утворенням солей кобальту (II) і нікелю (II):

$$Co + 2HCl = CoCl_2 + H_2;$$
$$Ni + H_2SO_4 = NiSo_4 + H_2;$$

Обидва метали пасивуються в азотній і сірчаній кислотах високої концентрації.

Для кобальту в сполуках характерні ступені окислення +2 і +3. Він утворює оксиди CoO і Co_2O_3, а також оксид кобальту (II, III) Co_3O_4 (його формулу можна подати у вигляді $CoO \cdot Co_2O_3$) і відповідні їм гідроксиди $Co(OH)_2$ і $Co(OH)_3$. Гідроксид кобальту (II) утворюється при взаємодії солей кобальту (II) з лугами, а гідроксид кобальту (III) — при окисленні $Co(OH)_2$:

$$CoCl_2 + 2NaOH = Co(OH)_2 + 2NaCl;$$
$$2Co(OH)_2 + Br_2 + 2H_2O = 2Co(OH)_3 + 2HBr.$$

Для нікелю характерний ступінь окислення +2, рідше +3. Він утворює один оксид — NiO. Відповідний йому гідроксид нікелю (II) $Ni(OH)_2$ — речовина світло-зеленого кольору. При окисленні $Ni(OH)_2$можна добути чорний гідроксид нікелю (III) $Ni(OH)_3$.

Оксиди і гідроксиди кобальту і нікелю виявляють основні властивості. Сполуки кобальту (III) і особливо нікелю (III) є окислювачами.

Добування металічних кобальту і нікелю грунтується на відновленні їх з оксидів вуглецем:

$$Co_3O_4 + 4C = 3Co + 4CO;$$
$$NiO + C = Ni + CO.$$

Чисті метали добувають, проводячи електрорафінування технічних кобальту і нікелю у водних розчинах їх сульфатів.

Кобальт і нікель часто супроводять один одного у природі, тому при їх добуванні стикаються з проблемою розділення сполук цих елементів. Для їх розділення використовують такі методи, як розділення, основане на відмінності у властивостях елементів (наприклад, різна розчинність у воді); електроліз розчинів солей кобальту і нікелю (при електролізі спочатку виділяється один метал, потім — другий); екстракцію; розділення з допомогою іонообмінних смол.

Застосування. Кобальт і нікель є важливими компонентами легованих сталей. Використовують і спеціальні сплави на основі кобальту і нікелю. Так, кобальт становить основу жароміцних (із залізом і ванадієм) і високотвердих (з карбідом вольфраму) сплавів. Нікелеві сплави мають високу механічну міцність, стійкість при високих температурах, стійкість проти корозії. Сплав нікелю з хромом та іншими речовинами — ніхром — має високий електричний опір.

Нікель застосовують для нанесення покриттів на метали, ці покриття характеризуються високою стійкістю проти корозії і мають красивий зовнішній вигляд. З нікелю виготовляють електроди для акумуляторів і електролізерів.

Оксиди CoO і NiO — барвники скла і кераміки. Нікелевий купорос $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ використовують як електроліт при нанесенні нікелевих покриттів і як пестицид. Кобальтовий купорос $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ застосовують як мікродобриво.

Кобальт, нікель і багато їхніх сполук є каталізаторами деяких хімічних процесів.

§ 17.4. РОДИНА ПЛАТИНИ

Елементи родини платини належать до рідкісних елементів. Їх масові частки в земній корі становлять: $5 \cdot 10^{-7}$ % (Ru), $1 \cdot 10^{-7}$ % (Rh), $1 \cdot 10^{-6}$ % (Pd), $5 \cdot 10^{-6}$ % (Os), $1 \cdot 10^{-7}$ % (Ir), $5 \cdot 10^{-7}$ % (Pt). Вони зустрічаються в природі у самородному стані, а також у сполуках з сіркою і миш'яком, входячи до складу сульфідних руд інших металів.

Рутеній, родій, паладій, осмій, іридій і платина — метали (платинові метали) сріблясто-білого або сріб-

лясто-сірого кольору. Вони тугоплавкі, мають високу густину. Осмій — найважчий з усіх металів (густина 22,5 г/см^3).

Платинові метали, особливо паладій, добре поглинають водень. Один об'єм паладію може поглинути до 900 об'ємів водню.

Разом із золотом і сріблом метали родини платини належать до благородних металів, оскільки в хімічних реакціях вони малоактивні.

Платинові метали вступають у реакції з активними неметалами (киснем, галогенами) лише при сильному нагріванні. Наприклад, платина реагує з киснем і хлором при температурі понад 500 °С:

$$2Pt + O_2 = 2PtO; \qquad Pt + Cl_2 = PtCl_2.$$

Метали родини платини стійкі проти дії кислот і лугів. Рутеній, родій та іридій не реагують з кислотами і «царською водкою» навіть при нагріванні, платина розчиняється в «царській водці», а паладій і осмій — у концентрованих азотній і сірчаній кислотах при нагріванні, наприклад:

$$Os + 8HNO_3 = OsO_4 + 8NO_2 + 4H_2O;$$
$$Pd + 2H_2SO_4 = PdSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Для платинових металів характерне утворення комплексних сполук. Так, платина утворює комплексні сполуки в ступені окислення $+2$ і $+4$ (координаційні числа відповідно 4 і 6), наприклад $[\overset{+2}{Pt}(NH_3)_4]Cl_2$, $K_2[\overset{+4}{Pt}Cl_6]$.

Платинові метали найбільш широко застосовуються в хімічній промисловості як каталізатори багатьох хімічних процесів. З платини та її аналогів виготовляють хімічно стійкі деталі, термопари для вимірювання високих температур та інші вироби. Іноді ці метали використовуються для легування спеціальних сплавів.

Частина III
ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

З усієї різноманітності хімічних сполук більша частина (понад чотири мільйони) містить вуглець. Майже всі вони належать до органічних речовин. Органічні сполуки трапляються в природі, наприклад вуглеводи, білки, вітаміни, вони відіграють важливу роль у життєдіяльності тварин і рослин. Багато органічних речовин і їх суміші (пластмаси, каучук, нафта, природний газ тощо) мають велике значення для розвитку народного господарства країни.

Розділ 18
ВСТУП ДО ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

§ 18.1. ПРЕДМЕТ І ЗНАЧЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Хімія сполук вуглецю називається органічною хімією. Так визначив предмет органічної хімії великий російський хімік О. М. Бутлеров. Проте не всі сполуки вуглецю належать до органічних. Такі найпростіші речовини, як оксид вуглецю (II) CO, оксид вуглецю (IV) CO_2, вугільна кислота H_2CO_3 та її солі, наприклад $CaCO_3$, K_2CO_3, належать до неорганічних речовин.

До складу органічних речовин крім вуглецю можуть входити і інші елементи. Найчастіше — це водень, галогени, кисень, азот, сірка і фосфор. Існують також органічні сполуки, що містять інші елементи, в тому числі метали.

Ще в глибоку давнину люди використовували органічні речовини: масла, барвники, оцет, скипидар, крохмаль. Термін «органічна хімія» ввів шведський хімік Й. Берцеліус на початку XIX ст., коли був накопичений великий матеріал з хімії речовин, виділених з природних об'єктів. З цього часу органічна хімія сформувалась як самостійний розділ хімії. Спочатку об'єктом вивчення органічної хімії були лише речовини, виділені з рослинних або тварин-

них організмів. У 1828 р. німецький хімік Ф. Велер вперше добув штучно (синтезував) органічну сполуку — сечовину. З цього часу почався бурхливий розвиток органічного синтезу: добуто велику кількість сполук, які не зустрічаються в природі. Предметом вивчення сучасної органічної хімії є всі органічні речовини — як природні, так і синтетичні.

Органічна хімія має велике наукове і практичне значення. Вона сприяє розвитку суміжних галузей науки — біології, медицини, біохімії, агрохімії тощо.

Сучасна хімічна промисловість виробляє важливі для народного господарства продукти — органічні речовини: пластмаси, волокна, каучук, гуму, смоли, бензин, мастила, спирти, розчинники, клеї, фарби тощо. Органічну сировину використовують численні галузі промисловості: нафтохімічна і нафтопереробна, фармацевтична, лісохімічна, харчова.

Велике значення має органічна хімія для сільського господарства. Органічні добрива, засоби боротьби з шкідниками рослин, засоби, що прискорюють або сповільнюють ріст рослин і розвиток плодів,— все це органічні речовини.

§ 18.2. БУДОВА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

До середини XIX ст. був накопичений великий експериментальний матеріал з органічної хімії: добуто багато сполук, вивчено їх склад, досліджено закономірності перебігу органічних реакцій. Разом з тим розвиток теоретичних уявлень відставав від експериментальної органічної хімії. В органічну хімію слабко проникали ідеї атомно-молекулярного вчення.

Вивчення будови органічних сполук показало, що для більшості органічних речовин характерна м о л е к у л я р н а б у д о в а, навіть у рідкому і твердому стані.

Дослідження складу органічних сполук показували, що різні за властивостями речовини можуть складатися з однакових елементів, узятих в однакових кількісних співвідношеннях. Відмінності у їх властивостях не могли пояснити теорії, що панували в середині XIX ст. і з допомогою яких намагалися описати будову органічних сполук (теорія типів і теорія радикалів).

Велику роль у розвитку органічної хімії відіграла *теорія хімічної будови органічних сполук,* засновником якої був великий російський хімік-органік О. М. Бутлеров. Розглянемо основні положення цієї теорії.

1. Хімічна будова. До робіт О. М. Бутлерова не приділялося достатньо уваги уявленням про розміщення атомів у молекулах, хоча атомно-молекулярне вчення вже утвердилося в хімії. О. М. Бутлеров ввів поняття про х і м і ч н у б у д о в у — чітко визначений порядок розміщення атомів у молекулі. В основу теорії будови було покладено в а л е н т н і с т ь елементів — важливу властивість атомів, яка характеризує їхню здатність до утворення хімічних зв'язків. Згідно з теорією Бутлерова в молекулах речовин атоми сполучені один з одним у певній послідовності відповідно до їхньої валентності, тобто молекули мають точну хімічну будову.

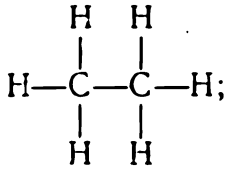
О. М. Бутлеров припускав, що вуглець в органічних сполуках чотиривалентний, тобто може бути сполучений з чотирма іншими одновалентними атомами. При цьому атоми вуглецю можуть сполучатися один з одним і з атомами різних елементів. Дослідження будови атомів і природи хімічного зв'язку підтвердили ці припущення. Згідно з сучасними електронними уявленнями хімічний ковалентний зв'язок виникає за рахунок неспарених електронів атома. Так, атом вуглецю при утворенні органічної сполуки переходить з основного електронного стану в збуджений (див. розд. 9):

$$C(1s^2 2s^2 2p^2) \rightarrow C^*(1s^2 2s^1 2p^3).$$

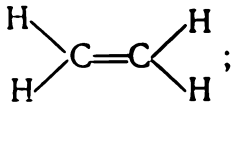
Чотири орбіталі атома вуглецю, що містять неспарені електрони, дають змогу атому утворити чотири ковалентних зв'язки, тобто бути чотиривалентними у сполуках.

Хімічну будову молекул органічних речовин записують за допомогою с т р у к т у р н и х ф о р м у л, у яких зазначають усі їхні хімічні зв'язки між атомами, зв'язок зображають рискою. Згідно з електронною теорією одна риска в структурних формулах означає електронну пару, що сполучає атоми.

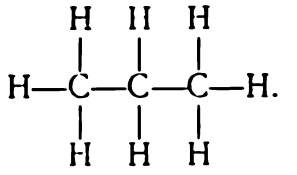
Так, структурні формули органічних сполук етану C_2H_6, етилену C_2H_4 і пропану C_3H_8 мають такий вигляд:



Етан



Етилен



Пропан

Структурні формули сполук можна зображувати у спрощеній формі, вказуючи тільки зв'язки між атомами

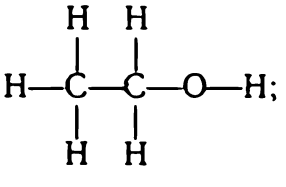
вуглецю. Наприклад, формули етану, етилену і пропану можна записати так:

$$CH_3—CH_3;\quad CH_2=CH_2;\quad CH_3—CH_2—CH_3.$$

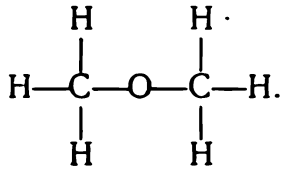
Такий запис широко використовується в органічній хімії.

2. Взаємозв'язок будови і властивостей речовин. До створення теорії хімічної будови вважалося, що властивості сполук визначаються тільки їх складом. Це багато в чому правильне положення не могло пояснити явища і з о м е р і ї — прояву різних властивостей речовинами, що мають однаковий склад. Такі речовини дістали назву ізомерів. Наприклад, складу C_2H_6O відповідають дві органічні сполуки — етиловий спирт (етанол) і диметиловий ефір, які відрізняються за хімічними і фізичними властивостями. Наприклад, етанол реагує з натрієм (при цьому виділяється водень), має температуру кипіння 78 °С; диметиловий ефір з натрієм не реагує, кипить при температурі —24 °С.

О. М. Бутлеров показав, що властивості речовин залежать від хімічної будови молекул. Отже, теорія О. М. Бутлерова пояснює явище ізомерії різним розміщенням атомів у молекулах. У прикладі з речовинами складу C_2H_6O відмінність у їхніх властивостях зумовлена тим, що етиловий спирт і диметиловий ефір мають різну хімічну будову:



Етиловий спирт



Диметиловий ефір

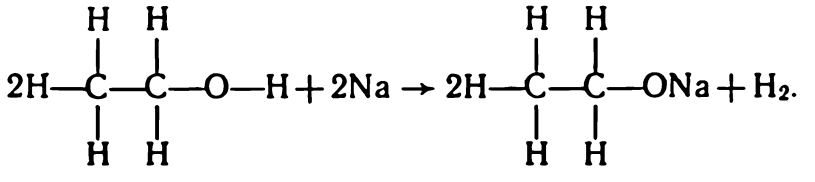
На підставі своєї теорії О. М. Бутлеров висловив припущення про існування деяких речовин. Так, він передбачив, що складу C_4H_{10} мусять відповідати дві речовини: нормальний бутан і ізобутан (їх будову розглянуто в § 19.2). Дійсно, ним був синтезований ізобутан, що підтвердило правильність теоретичних припущень.

Як наслідок теорії О. М. Бутлерова є те положення, що властивості речовини відображають її будову. Тому, вивчаючи хімічні властивості речовини, можна встановити її будову.

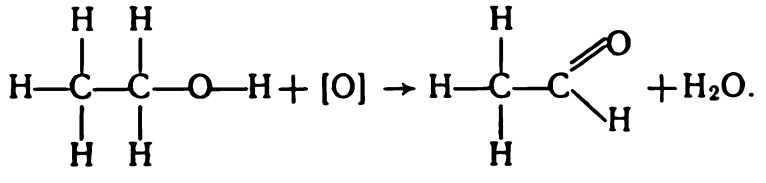
Сучасна хімія для вивчення будови сполук використовує комплекс хімічних методів. Широко застосовуються також фізичні методи дослідження, які дають змогу визна-

чити не тільки хімічне, а й просторове розміщення атомів у молекулі.

3. Взаємний вплив атомів у молекулах. Атоми в молекулах впливають один на одного, при цьому найбільш сильний взаємний вплив виявляється у сполучених безпосередньо атомів. Наприклад, до складу молекули етилового спирту входять шість атомів водню, проте лише один з них має досить високу рухливість і може бути заміщений на метал:



Рухливість одного атома водню пояснюється впливом сполученого з ним атома кисню. Цей атом кисню впливає і на найближчі атоми вуглецю. Наприклад, якщо окислювати дану речовину, то зміни відбуваються лише з атомом вуглецю, який сполучений з киснем:



Для спрощення запису рівнянь реакції окислення в органічній хімії формули окислювачів, які віддають атоми кисню, часто не записують, а замість них зазначають символ [O].

Цей приклад ілюструє взаємний вплив атомів, безпосередньо не сполучених один з одним, тобто взаємний вплив атомів може передаватися по ланцюгу. З віддаленням атомів один від одного в ланцюгу їх взаємний вплив послаблюється.

Велика роль у вивченні взаємного впливу атомів належить російському вченому В. В. Марковникову.

Отже, основні положення теорії хімічної будови полягають ось у чому:

1) атоми в молекулах сполучені у певній послідовності, тобто молекули мають певну хімічну будову;

2) будова молекул зумовлена електронною будовою атомів, що входять до складу молекул;

3) властивості речовини визначаються хімічною будовою молекул та їхнім складом;

4) атоми в молекулах чинять взаємний вплив один на одного, тобто реакційна здатність атомів залежить від того, з якими атомами вони сполучені в молекулі.

§ 18.3. КЛАСИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Класифікація органічних сполук має велике наукове і практичне значення. Вона полегшує вивчення цих численних і різноманітних речовин.

В основу класифікації органічних сполук покладено хімічну будову молекул. Найважливішим структурним елементом органічних молекул є вуглецеві ланцюги, тобто послідовність сполучених атомів вуглецю.

Залежно від будови вуглецевого ланцюга розрізняють ациклічні і циклічні органічні сполуки.

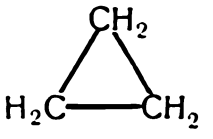
Ациклічні сполуки. Ці сполуки називають також аліфатичними, або сполуками жирного ряду. Їх молекули містять незамкнені (відкриті) ланцюги з атомів вуглецю Ланцюги можуть бути прямими і розгалуженими.

Якщо всі зв'язки між атомами вуглецю в ациклічних сполуках одинарні, то такі сполуки називаються насиченими. До них належать, наприклад, етан $CH_3—CH_3$ і етиловий спирт $CH_3—CH_2OH$.

Ациклічні сполуки, в молекулах яких атоми вуглецю сполучені подвійними і потрійними зв'язками, є ненасиченими. Приклад ациклічної ненасиченої сполуки — етилен $CH_2=CH_2$.

Циклічні сполуки. У цих сполуках ланцюги з атомів вуглецю та інших елементів замкнені в кільця (цикли).

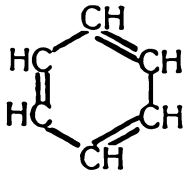
Якщо цикли містять тільки атоми вуглецю, то відповідні сполуки називаються карбоциклічними. Деякі карбоциклічні сполуки містять одинарні, подвійні або потрійні зв'язки вуглець — вуглець. Вони називаються аліциклічними. Приклади аліциклічних речовин:



Циклопропан

Циклогексан

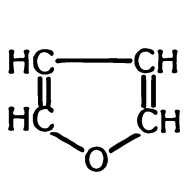
Особливу групу карбоциклічних речовин складають ароматичні сполуки, до складу їх молекул входять так звані бензольні кільця. Найпростішою ароматичною сполукою є бензол:



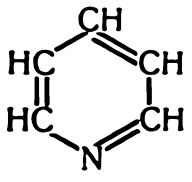
або

Друга формула — умовно прийняте спрощення зображення бензольного кільця. Така структура має особливі властивості, які розглядатимуться при вивченні бензолу та інших ароматичних сполук.

Крім атомів вуглецю в цикли можуть входити атоми інших елементів, наприклад азот, кисень, сірка. Сполуки, побудовані з таких циклів, називаються г е т е р о ц и к л і ч н и м и. Приклади таких сполук:



Фуран



Піридин

Таблиця 18.1. **Найважливіші функціональні групи і класи органічних сполук**

Функціональна група	Назва групи	Клас сполук	Приклад сполук
—F, —Cl, —Br, —I	Галогени	Галогенопохідні	$CH_3—CH_2Cl$ хлоретан
—OH	Гідроксильна (гідроксил)	Спирти	CH_3OH метиловий спирт
		Феноли	$C_6H_5—OH$ фенол
C=O	Карбонільна (карбоніл)	Альдегіди	$CH_3—C(=O)H$ оцтовий альдегід
		Кетони	$CH_3—C(=O)—CH_3$ ацетон
—C(=O)OH	Карбоксильна (карбоксил)	Карбонові кислоти	$CH_3—C(=O)OH$ оцтова кислота
$—NO_2$	Нітрогрупа	Нітросполуки	$C_2H_5—NO_2$ нітроетан
$—NH_2$	Аміногрупа первинна	Первинні аміни	$CH_3—NH_2$ метиламін
=NH	Аміногрупа вторинна	Вторинні аміни	$CH_3=NH—CH_3$ демитиламін
—C(=O)NH_2	Амідогрупа	Аміди кислот	$CH_3—C(=O)NH_2$ амід оцтової кислоти
—C≡N	Нітрильна	Нітрили	$CH_3—C≡N$ ацетонітрил

Подальша класифікація зазначених вище типів органічних сполук може бути проведена на основі складу їхніх молекул. Органічні сполуки, молекули яких складаються тільки з атомів вуглецю і водню, називаються вуглеводнями. До вуглеводнів належать, наприклад, етан, етилен, бензол.

Більшість органічних сполук крім атомів вуглецю і водню містять атоми інших елементів. Атом або група атомів, що має реакційну здатність і визначає властивості сполук, називається функціональною групою. Залежно від функціональної групи органічні сполуки поділяють на класи. Найбільш поширені функціональні групи і відповідні їм класи органічних сполук наведені в табл. 18.1.

§ 18.4. ТИПИ РЕАКЦІЙ З УЧАСТЮ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Залежно від результату реакцій з участю органічних сполук можна виділити такі їх типи.

1. Реакції заміщення, при яких у молекулі вихідної речовини заміщуються окремі атоми, наприклад:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl.$$

2. Реакції розкладання або відщеплення, в результаті яких кожна молекула вихідної речовини перетворюється на дві або більше молекул:

$$CH_3 - CH_2OH \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O.$$

3. Реакції приєднання, продукти яких утворюються в результаті сполучення двох або кількох молекул вихідних речовин:

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br - CH_2Br.$$

Важливим різновидом реакцій приєднання є реакція полімеризації, при яких з великої кількості малих молекул утворюється одна макромолекула, наприклад:

$$n\underset{\text{Етилен}}{CH_2 = CH_2} \rightarrow (-\underset{\text{Поліетилен}}{CH_2 - CH_2}-)n.$$

До реакцій приєднання можна віднести і деякі реакції циклізації, при яких з ациклічних сполук утворюються циклічні:

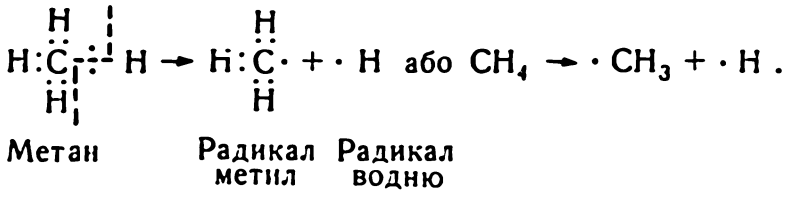
$$3CH \equiv CH \rightarrow$$

4. Реакції ізомеризації, при яких органічні речовини перетворюються на свої ізомери, наприклад:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3.$$

Інша класифікація реакцій з участю органічних сполук грунтується на механізмі розриву ковалентного зв'язку між атомами молекул.

1. Радикальні, або гомолітичні, реакції відбуваються з утворенням радикалів — частинок з неспареними електронами. При утворенні радикалів спільна електронна пара в молекулі розподіляється між двома атомами. У наведеному нижче прикладі записано електронні формули органічних речовин, у яких кожний ковалентний зв'язок позначається двома крапками:



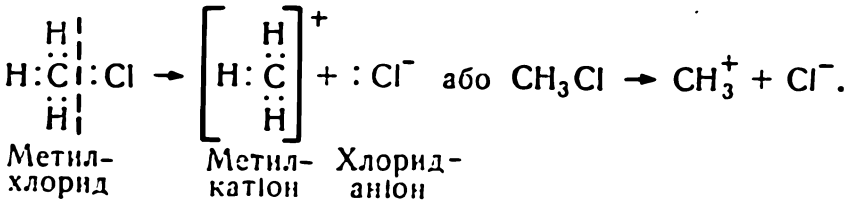
$$H:\ddot{C}:H \rightarrow H:\dot{C}\cdot + \cdot H \text{ або } CH_4 \rightarrow \cdot CH_3 + \cdot H.$$

Радикали — дуже реакційноздатні частинки. Вони реагують між собою та з іншими молекулами, наприклад:

$$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_3; \quad \cdot CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + \dot{C}l.$$

Радикальний механізм звичайно спостерігається при розриві ковалентних зв'язків, що мають малу полярність, наприклад вуглець — вуглець, вуглець — водень. За таким самим механізмом відбувається розрив зв'язку в молекулі хлору під час його взаємодії з воднем (див. § 6.5).

2. Іонні, або гетеролітичні, реакції відбуваються з утворенням заряджених частинок — іонів (катіонів і аніонів). При цьому спільна електронна пара залишається у одного з атомів вихідних молекул:



$$H:\ddot{C}:\ddot{Cl}: \rightarrow \left[H:\ddot{C}\right]^+ + :\ddot{Cl}^- \text{ або } CH_3Cl \rightarrow CH_3^+ + Cl^-.$$

Утворені катіони реагують з нуклеофільними («тими, що люблять ядра») частинками, наприклад з моле-

кулами води H_2O, аміаку NH_3, іонами OH^-, Cl^-, Br^-, I^-:

$$CH_3^+ + :OH^- \rightarrow CH_3OH.$$

Розглянута взаємодія є донорно-акцепторною. Нуклеофільна частинка OH^- є донором електронної пари, а катіон CH_3^+ — акцептором (надає вільну орбіталь для електронної пари донора).

Гетеролітичний розрив може відбуватися і з утворенням органічних аніонів, наприклад CH_3^-. Такі аніони взаємодіють з електрофільними («тими, що люблять електрони») частинками, до яких належать, наприклад, катіони металів, галогени, іони водню:

$$CH_3^- + H^+ \rightarrow CH_4.$$

У цій реакції аніон CH_3^- є донором електронної пари, а електрофільна частинка H^+ — акцептором.

Іонний механізм звичайно спостерігається в реакціях, що відбуваються з розривом сильнополярних ковалентних зв'язків, наприклад вуглець — кисень, вуглець — галоген. Прикладом гетеролітичного розриву зв'язку є електролітична дисоціація — утворення катіонів у водному розчині відбувається під дією нуклеофільних частинок (молекул води).

Розділ 19

АЛКАНИ

Алкани є найпростішими вуглеводнями. Всі атоми вуглецю в молекулах алканів сполучені один з одним простими, одинарними зв'язками. Алкани називають також парафінами, насиченими вуглеводнями.

§ 19.1. ГОМОЛОГІЧНИЙ РЯД АЛКАНІВ

Метан. Найпростіший алкан — метан CH_4, молекула якого складається з одного атома вуглецю і чотирьох атомів водню.

Як уже зазначалось, атом вуглецю, що утворює чотири ковалентних зв'язки, знаходиться у збудженому стані ($1s^2 2s^1 2p^3$). В утворенні чотирьох ковалентних зв'язків беруть участь одна s- і три p-орбіталі (p_x, p_y, p_z) зовнішнього енергетичного рівня одного атома вуглецю. Всі чотири ковалентних зв'язки, які утворює вуглець у молекулі CH_4,

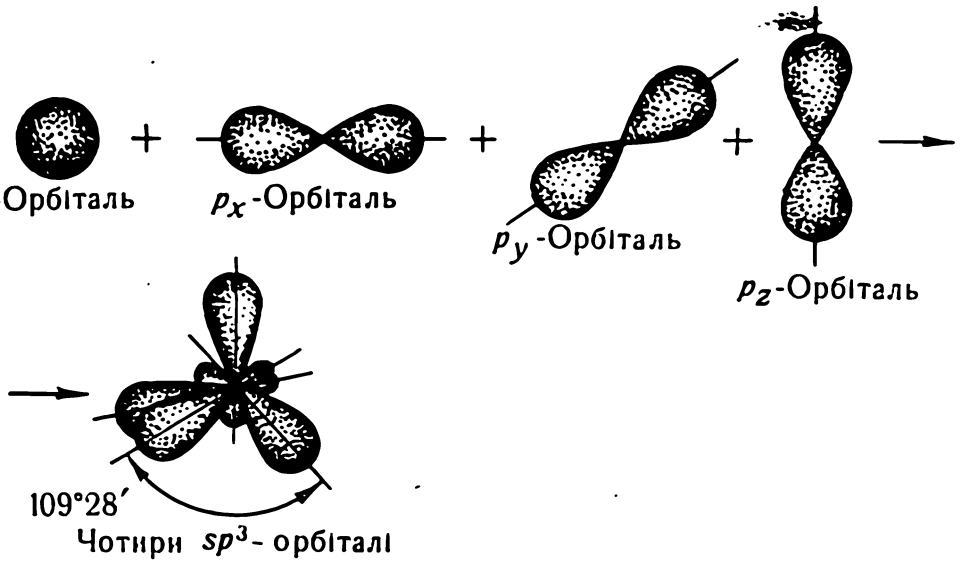


Рис. 19.1. sp^3-Гібридизація орбіталей атома вуглецю

рівноцінні: мають однакову довжину, енергію зв'язку та інші властивості.

Рівноцінність хімічних зв'язків у метані можна пояснити, використовуючи поняття про гібридизацію орбіталей. Гібридизацією називається зміна форми і енергії різних орбіталей одного атома, яка приводить до утворення однакових (гібридизованих) орбіталей.

Наприклад, при утворенні молекули метану гібридизації зазнають орбіталі атома вуглецю: одна *s*- і три *p*-орбіталі. Вид і число орбіталей, які беруть участь у гібридизації, визначають її тип. Так, у метані виявляється sp^3-гібридизація. Рис. 19.1 показує, як з однієї *s*- і трьох *p*-орбіталей утворюється чотири однакові гібридизовані sp^3-орбіталі. У просторі ці орбіталі розміщені одна відносно одної під однаковими кутами і напрямлені до вершин тетраедра.

Під час утворення молекули метану CH_4 sp^3-гібридизовані орбіталі атома вуглецю перекриваються з *s*-орбіталями атомів водню, що зображено на рис. 19.2. Гібридизовані орбіталі атома вуглецю напрямлені до вершин уявного тетраедра, що пояснює тетраедричну форму молекули метану.

Будову молекули метану можна зобразити також за допомогою кулестержневої моделі, показаної на рис. 19.3, *а*. У цій моделі атоми умовно позначаються кулями, а хімічні зв'язки — стержнями, що сполучають кулі.

Гомологи метану. Крім метану всі інші вуглеводні, що належать до алканів, містять у складі молекули два, три і більше вуглецевих атомів:

CH_4 — метан	C_8H_{18} — октан
C_2H_6 — етан	C_9H_{20} — нонан
C_3H_8 — пропан	$C_{10}H_{22}$ — декан

C_4H_{10} — бутан	$C_{11}H_{24}$ — ундекан
C_5H_{12} — пентан	. . . . .
C_6H_{14} — гексан	$C_{20}H_{42}$ — ейкозан
C_7H_{16} — гептан	. . . . .

Як видно з наведених формул, кожний наступний член цього ряду можна одержати, додаючи до формули попереднього члена групу CH_2. Група CH_2 називається г о м о л о г і ч н о ю р і з н и ц е ю. Речовини, подібні за хімічними властивостями, склад яких відрізняється на ціле число груп CH_2, називаються г о м о л о г а м и. Сукупність гомологів складає г о м о л о г і ч н и й р я д.

Склад молекул усіх алканів відповідає загальній формулі C_nH_{2n+2}, де $n = 1, 2, 3, 4...$ Отже, алкани — це вуглеводні, склад молекул яких відповідає загальній формулі C_nH_{2n+2}.

Будова молекул алканів, згідно з сучасними елетронними уявленнями про хімічний зв'язок, пояснюється так. У молекулах усіх алканів орбіталі атомів вуглецю перебувають у стані sp^3-гібридизації і напрямлені до вершин уявного тетраедра з їх центрів. Молекулу етану можна уявити як два тетраедри, сполучені вершинами. Кулестержнева модель молекули етану показана на рис. 19.3, *б*. При такому сполученні групи CH_3 можуть обертатися відносно зв'язку вуглець — вуглець, утворюючи різні геометричні форми — к о н ф о р м а ц і ї.

Будову молекул решти алканів можна уявити як сполучення великої кількості тетраедрів. При цьому за рахунок вільного обертання груп навколо зв'язку C — C можливе утворення різних конформацій. На рис. 19.4 показано дві з можливих конформацій бутану.

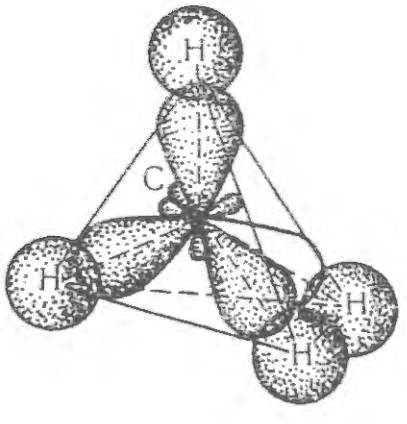


Рис. 19.2. Схема перекривання орбіталей під час утворення молекули метану CH_4

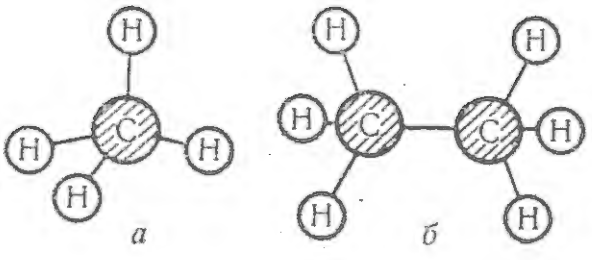


Рис. 19.3. Моделі молекул метану CH_4 *(а)* та етану C_2H_6 *(б)*

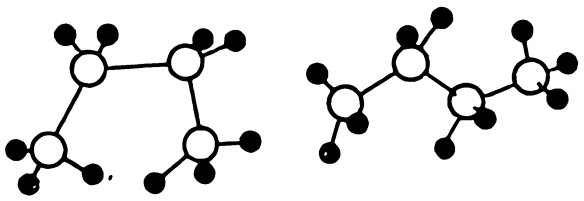


Рис. 19.4. Конформації бутану

Ізомерія. Для алканів характерна структурна ізомерія, яка зумовлена можливістю розгалуження вуглецевого ланцюга молекули. Вуглеводень з прямим, нерозгалуженим ланцюгом називається нормальним ізомером. У алканах з розгалуженим ланцюгом замісники (бічні ланцюги) можуть займати різне положення відносно головного ланцюга. Речовини, що мають однаковий склад, але різняться будовою вуглецевого ланцюга, називаються структурними ізомерами.

Першим членом гомологічного ряду алканів, який має ізомери, є бутан C_4H_{10}. В одному з ізомерів C_4H_{10} всі атоми вуглецю витягнуті в один ланцюг, у молекулі іншого ізомера головний вуглеводневий ланцюг складається з трьох атомів, а четвертий атом вуглецю сполучений з середнім атомом ланцюга:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$; Нормальний бутан

$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3$. Ізобутан

Ізомери бутану різняться властивостями. Так, температура кипіння нормального бутану становить —0,5 °С, а ізобутан кипить при температурі —11,7 °С.

У іншого представника ряду алканів — гексану C_6H_{14} існує п'ять структурних ізомерів. Один з них *н*-гексан (нормальний гексан, буква *н* означає «нормальний») має прямий, нерозгалужений ланцюг, що складається з шести атомів вуглецю, у двох ізомерів головний ланцюг містить п'ять атомів вуглецю і, нарешті, можливі ще два ізомери, які мають у головному ланцюгу по чотири атоми вуглецю:

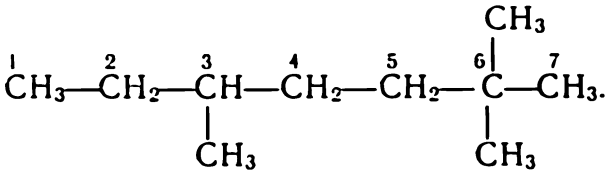
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$;

$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2—CH_3$; $CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3$;

$CH_3—\underset{\displaystyle H_3C}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3$; $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}—CH_2—CH_3$.

Як можна бачити із структурних формул ізомерів, атоми вуглецю можуть бути сполучені з різною кількістю

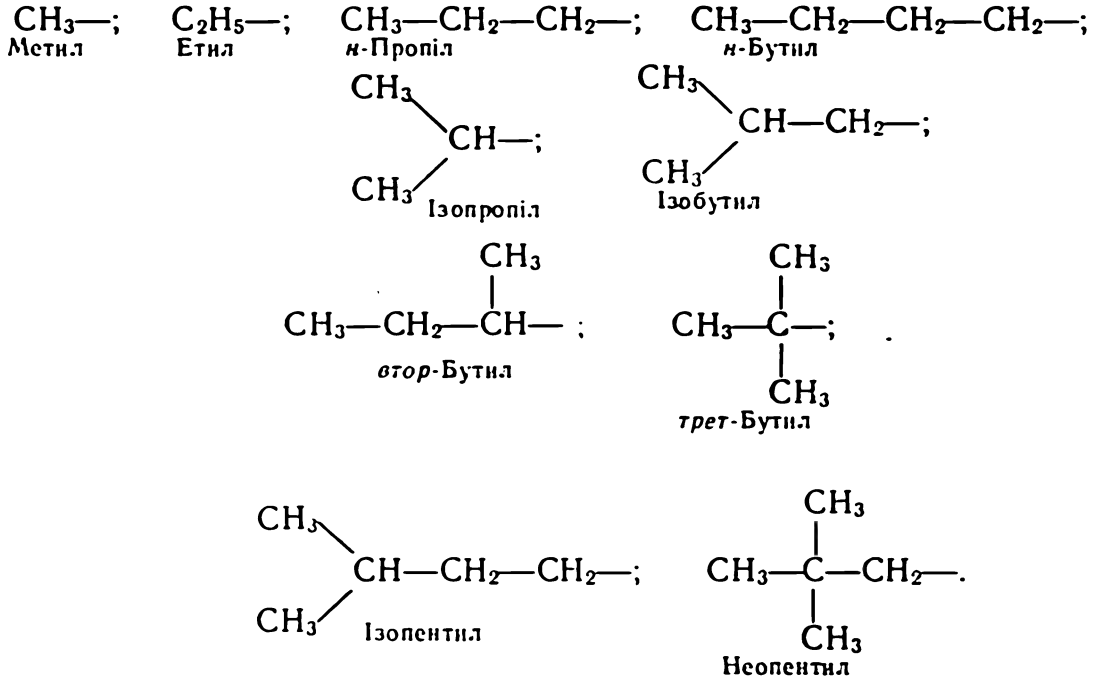
інших атомів вуглецю: одним, двома, трьома та чотирма. Залежно від цього розрізняють первинні, вторинні, третинні та четвертинні вуглецеві атоми, приклади яких показані в такій формулі:



У цій сполуці атом вуглецю С1 — первинний, атоми С2, С4, С5 — вторинні, атом С3 — третинний і С6 — четвертинний.

Число ізомерів у алканів може бути різним. Воно зростає в міру збільшення числа атомів вуглецю в молекулі алкану. Так, бутан має 2 ізомери, пентан — 3, гексан — 5, гептан — 9, октан — 18, нонан — 35, декан — 75 і т. д. Ейкозан $C_{20}H_{42}$ має вже 366 319 ізомерів.

Вуглеводневі радикали. Якщо від молекули вуглеводню відщепити один або кілька атомів водню, то утвориться вуглеводневий радикал. Назви радикалів утворюють від назв відповідних алканів з заміною закінчення **-ан** на **-ил** (-іл). Приклади вуглеводневих радикалів:



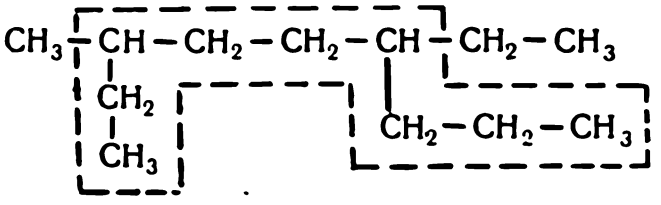
Як загальна назва вуглеводневих радикалів прийнятий термін «алкіл», їх позначають буквою *R*.

Номенклатура. Хімічна номенклатура — це система формул і назв хімічних речовин. Вона охоплює правила складання формул і назв. Для органічної хімії найбільш

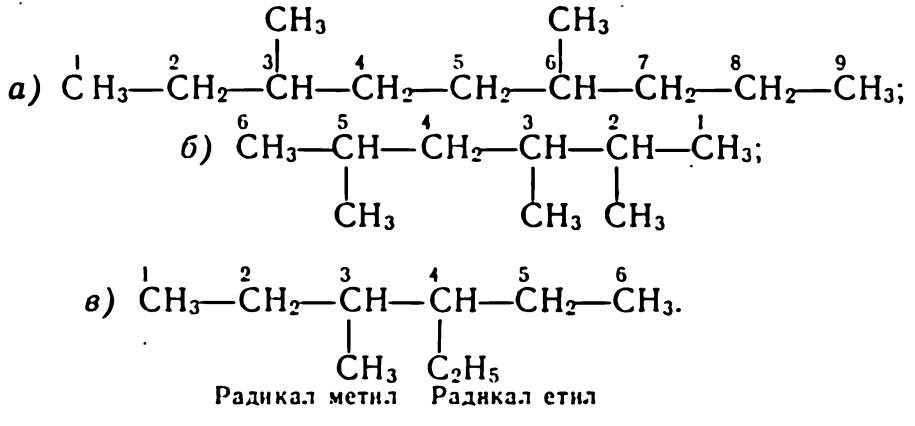
зручною є замісникова номенклатура, яка рекомендована IUPAC (Міжнародна спілка теоретичної і прикладної хімії).

Для того щоб дати розгалуженому вуглеводню назву згідно з цією номенклатурою, необхідно виконувати такі правила.

Вибирають найдовший (головний) ланцюг атомів вуглецю в молекулі, наприклад:



Нумерують атоми вуглецю в головному вуглеводневому ланцюгу, починаючи з того кінця, до якого ближче розміщені розгалуження (приклад *а*). Якщо замісники знаходяться на рівних віддалях від кінця ланцюга, то нумерацію починають з більш розгалуженого кінця (приклад *б*). Якщо розгалуженість головного ланцюга однакова, то нумерацію починають з того кінця, до якого ближче знаходиться радикал, назва якого стоїть раніше в алфавітному порядку (приклад *в*). Приклади:



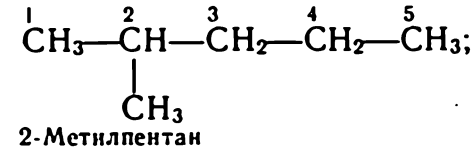
Радикал метил Радикал етил

За основу (корінь) назви розгалуженого вуглеводню беруть назву вуглеводню, що відповідає головному (пронумерованому) ланцюгу. Наприклад, якщо головний ланцюг містить 4 атоми вуглецю, коренем буде «бутан», 9 атомів вуглецю — корінь «нонан».

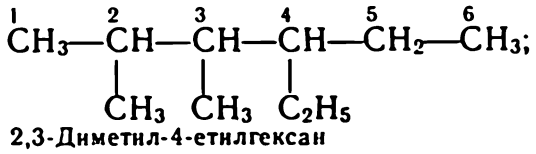
Назва розгалуженого вуглеводню будується в такій послідовності: спочатку зазначається цифра, що означає номер атома вуглецю в головному ланцюгу, у якого є розгалуження (бічний ланцюг), потім назва радикала у бічному ланцюгу і назва найголовнішого ланцюга (корінь).

Якщо вуглеводень містить кілька однакових радикалів, то в його назві перелічуються цифри, що вказують їх положення, а число цих радикалів зазначається числовим префіксом: ди- (два), три- (три), тетра- (чотири), пента- (п'ять).

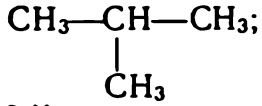
Різні за будовою радикали перелічують в алфавітному порядку (за першою буквою в їх назві). Приклади:



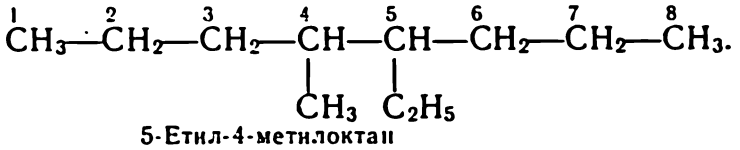
2-Метилпентан



2,3-Диметил-4-етилгексан



2-Метилпропан



5-Етил-4-метилоктан

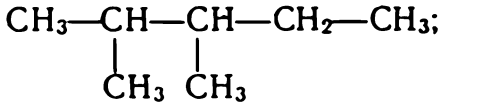
Для багатьох органічних речовин, у тому числі і для деяких алканів, зберігаються тривіальні назви, тобто назви, що склалися історично. Наприклад, 2-метилпропан має тривіальну назву ізобутан.

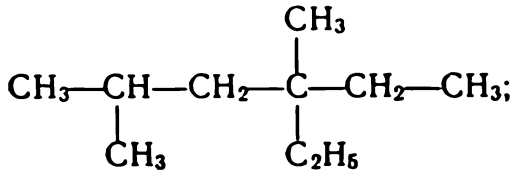
Задачі

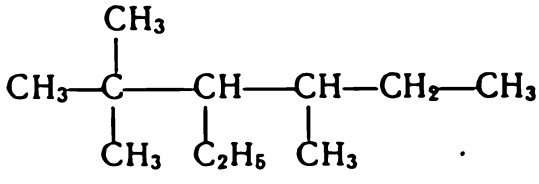
1. Алкан має густину пари за воднем 4,414. Визначте формулу алкану і назвіть його.

2. Скільки ізомерів має гептан? Напишіть структурні формули цих ізомерів і дайте їм назви за замісниковою номенклатурою.

3. Дайте назви таким алканам:







4. Напишіть структурні формули сполук за їхніми назвами: 2-метилпентан; 2,5,6-триметилоктан; 3,3-діетилгексан.

§ 19.2. ВЛАСТИВОСТІ, ДОБУВАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ АЛКАНІВ

Властивості. За звичайних умов метан, етан, пропан, ізомерні бутан і неопентан — безбарвні гази. Нормальні алкани, починаючи з вуглеводню $C_{17}H_{36}$ (температура плавлення 22,5 °С), за звичайних умов є твердими речовинами.

Усі алкани дуже мало розчинні у воді.

У хімічному відношенні алкани — інертні речовини, що визначається міцністю зв'язків вуглець — вуглець і вуглець — водень. Крім того, ці зв'язки малополярні, тому для алканів будуть характерні реакції, що відбуваються з гомолітичним розривом зв'язків.

Реакції з участю алканів, як правило, ініціюються (викликаються) високою температурою, електромагнітним випромінюванням, прискорюються каталізаторами. Для алканів характерні такі реакції.

1. Галогенування (заміщення водню на галоген). Алкани можуть реагувати з хлором, бромом, якщо реакція ініціюється світлом.

Розглянемо як приклад хлорування метану. На світлі відбувається гомолітичний розрив молекул хлору з утворенням радикалів $Cl\cdot$, і далі реакція відбувається за ланцюговим механізмом (див. § 6.5):

$$Cl_2 \rightarrow 2Cl\cdot$$
$$CH_4 + Cl\cdot \rightarrow \cdot CH_3 + HCl$$
$$\cdot CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\cdot \text{ і т. д.}$$

Продуктами реакції можуть бути CH_3Cl (метилхлорид, або хлорметан), CH_2Cl_2 (метиленхлорид, або дихлорметан), $CHCl_3$ (хлороформ) і CCl_4 (тетрахлорид вуглецю, або чотирихлористий вуглець). Кожний з названих продуктів можна виділити.

2. Нітрування (заміщення водню на нітрогрупу). Алкани вступають у реакцію з азотною кислотою при нагріванні, наприклад:

$$CH_4 + HNO_3 \rightarrow CH_3NO_2 + H_2O.$$

Ці реакції відкриті російським хіміком М. І. Коновалов і дістали назву реакції Коновалова.

Нітрування можна здійснювати не тільки азотною кислотою, а й оксидами азоту (IV) NO_2 або N_2O_4.

3. Окислення. Алкани згоряють на повітрі з виділенням великої кількості теплоти:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O;$$
$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O.$$

На реакціях горіння алканів грунтується їх застосування як палива.

При невеликих температурах і наявності каталізаторів алкани можна окислити до органічних кислот.

4. Взаємодія з водяною парою. Важливе практичне значення має реакція метану з водою при високій температурі (800 °С) — конверсія метану з водяною парою:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2.$$

Реакція відбувається при наявності каталізатора. Її продуктом є синтез-газ — суміш оксиду вуглецю (II) з воднем. Синтез-газ широко використовується в органічному синтезі.

5. Крекінг. Розщеплення молекул органічних сполук з розривом зв'язків вуглець — вуглець під дією високих температур називається крекінгом. Під час крекінгу алканів утворюються алкани з меншим числом атомів вуглецю і ненасичені сполуки (іноді водень), наприклад:

$$C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + C_3H_6 \text{ або } C_4H_{10} \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4.$$

Добування. Промислові способи добування алканів грунтуються на виділенні їх з природних речовин, переважно нафти і природного газу.

Головною складовою частиною горючих природних газів і рудникового газу, який накопичується під землею (в шахтах, рудниках), є метан; його об'ємна частка може становити до 98 %. З природних газів можна виділити також етан, пропан, бутан, ізобутан. Ці і більш тяжкі вуглеводні виділяють з нафти.

Метан та інші алкани утворюються під дією водню на вугілля при високій температурі:

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4.$$

Такі реакції здійснюють на практиці при гідруванні вугілля (приєднання водню).

Суміш алканів можна добути при нагріванні суміші оксиду вуглецю (II) з воднем над каталізатором:

$$nCO + (2n + 1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O.$$

У лабораторних умовах метан можна добути, використовуючи такі реакції:

розкладання карбіду алюмінію водою:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3;$$

сплавляння ацетату натрію з лугом [звичайно беруть натронне вапно — суміш NaOH і $Ca(OH)_2$]:

$$CH_3COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3.$$

Інші алкани можна добути при дії металічного натрію на галогенопохідні вуглеводнів, наприклад:

$$2C_2H_5Cl + 2Na \rightarrow C_4H_{10} + 2NaCl.$$

Реакції такого типу називаються р е а к ц і є ю В ю р ц а.

Застосування. Насичені вуглеводні широко використовуються в органічному синтезі. З них добувають багато органічних речовин: ненасичені вуглеводні, хлоропохідні, органічні кислоти.

Багато вуглеводнів входить до складу різних видів палива: горючого газу, бензину, гасу.

З вищих алканів виготовляють такі речовини, як парафін і вазелін, мастила, електроізолятори. Вищі алкани є сировиною для добування синтетичних мийних засобів.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких з метану і неорганічних речовин можна добути бутан.

2. Складіть рівняння реакцій, з допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

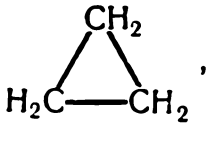
$$Al_4C_3 \rightarrow CH_4 \rightarrow CH_3Br \rightarrow C_2H_6 \rightarrow CO_2 \rightarrow CO \rightarrow CH_4.$$

Зазначте умови перебігу реакції.

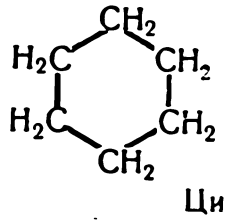
3. При згорянні 4,3 г зразка алкану виділилися оксид вуглецю (IV) об'ємом за нормальних умов 6,72 л і 6,3 г води. Визначте формулу алкану.

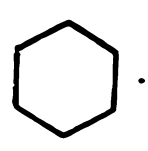
§ 19.3. ЦИКЛОАЛКАНИ

Ц и к л о а л к а н и, циклопарафіни, або нафтенові вуглеводні,— насичені карбоциклічні вуглеводні. Молекули циклоалканів містять замкнені цикли з вуглецевих атомів, які сполучені одинарними зв'язками. Нижче наведено приклади циклоалканів та їхні умовно прийняті спрощені формули:



, або ;



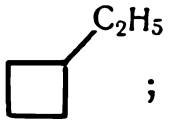
, або  .

Циклопропан

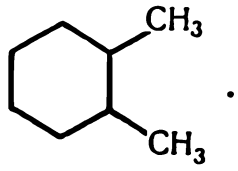
Циклогексан

Загальна формула гомологічного ряду циклоалканів C_nH_{2n}, де мінімальне значення n дорівнює 3, тобто найпростішим циклоалканом є циклопропан.

Номенклатура циклоалканів будується так само, як і алканів, але з додаванням до кореня префікса цикло-, наприклад:

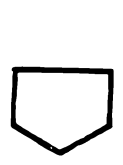


Етилциклобутан

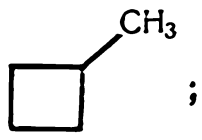


1,2-Диметилциклогексан

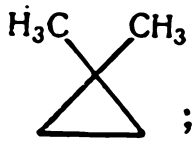
Ізомери циклоалканів різняться числом атомів вуглецю в циклі, будовою і розміщенням замісників у циклі. Так, ізомерними циклопентанами C_5H_{10} є



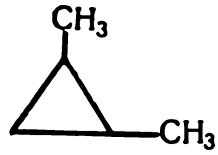
Циклопентан



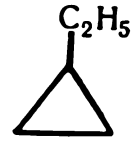
Метилциклобутан



1,1-Диметилциклопропан

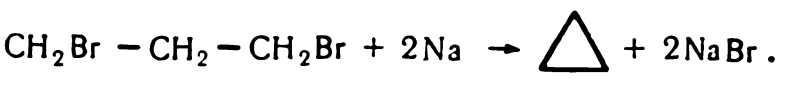


1,2-Диметилциклопропан



Етилциклопропан

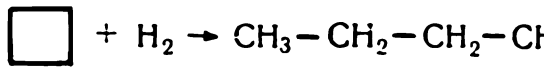
Циклоалкани можна добути, нагріваючи дигалогенопохідні алканів з натрієм, наприклад:



Циклогексан і його похідні добувають гідруванням ароматичних вуглеводнів (наприклад, бензолу).

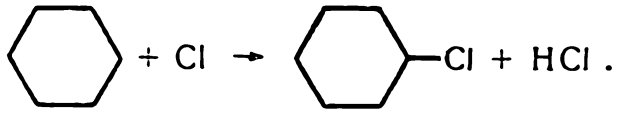
За звичайних умов циклопропан і циклобутан — це гази, а циклопентан і циклогексан — рідини.

Для циклоалканів характерні реакції приєднання водню, в результаті яких цикл розмикається і утворюються алкани:

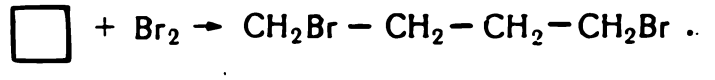


Ці реакції відбуваються при нагріванні і наявності нікелевого каталізатора.

Під час галогенування циклоалканів звичайно утворюються їхні галогенопохідні, наприклад:



Реакція циклопропану і циклобутану з бромом приводить до розімкнення циклу:



Найбільше практичне значення з циклоалканів має циклогексан. Він застосовується як розчинник і як сировина для добування багатьох органічних речовин. Циклопропан використовується як засіб для наркозу.

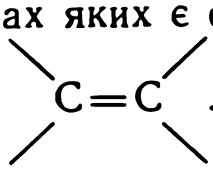
Задачі

1. Зобразіть структурну формулу метилциклопропану і напишіть рівняння реакцій його з бромом і воднем.
2. Напишіть формули всіх циклоалканів, які містять шість вуглецевих атомів.

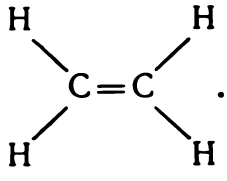
Розділ 20
АЛКЕНИ, АЛКІНИ І АЛКАДІЄНИ

Алкени, алкіни і алкадієни належать до ненасичених органічних сполук. Ненасиченими називаються сполуки, молекули яких містять атоми вуглецю, сполучені подвійними і потрійними зв'язками.

§ 20.1. ГОМОЛОГІЧНИЙ РЯД АЛКЕНІВ

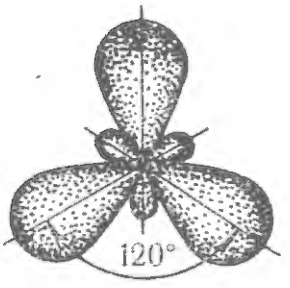
Алкени — вуглеводні, в молекулах яких є один подвійний зв'язок між атомами вуглецю  . Алкени називають також олефінами, або етиленовими вуглеводнями.

Етилен. Найпростішим алкеном є етилен C_2H_4. За міжнародною номенклатурою назва етилену — етен. Структурна формула молекули етилену має такий вигляд:



Розглянемо природу зв'язків у молекулі C_2H_4 з позицій сучасної електронної теорії. В атомі вуглецю, який перебуває в збудженому стані (C^* $1s^2 2s^1 2p^3$), гібридизації

Рис. 20.1. sp^2-Гібридизовані орбіталі атома вуглецю



можуть зазнавати не всі, а тільки три орбіталі зовнішнього рівня: одна *s*- і дві *p*-орбіталі. Третя *p*-орбіталь з неспареним електроном залишається в незмінному вигляді.

Такий тип гібридизації (sp^2-г і б р и д и з а ц і я) спостерігається при утворенні молекули етилену C_2H_4.

Розміщення трьох гібридизованих sp^2-орбіталей атома вуглецю у просторі зображене на рис. 20.1. Осі симетрії цих орбіталей лежать в одній площині і розміщені одна відносно одної під кутом 120 °С. Негібридизована *p*-орбіталь атома (на рисунку не показана) напрямлена перпендикулярно до площини гібридизованих орбіталей.

При утворенні молекули етилену гібридизовані орбіталі кожного атома вуглецю перекриваються з двома *s*-орбіталями атомів водню і одна з одною. Електрони, що перебувають на цих орбіталях, утворюють σ-зв'язки (рис. 20.2, *а*).

Під час зближення двох атомів вуглецю відбувається також взаємодія негібридизованих *p*-орбіталей шляхом бічного їх перекривання, як зображено на рис. 20.2, *б*. Зв'язок, утворений електронами, що перебувають на таких орбіталях, називається π-зв'язком.

Отже, подвійний зв'язок у молекулі етилену складається з одного σ- і одного π-зв'язків. Подвійний зв'язок міцніший від одинарного, але не в два рази. Зв'язки σ- і π- різняться за міцністю, більш стійкий σ-зв'язок. У структурних формулах σ- і π-зв'язки зображають однаково (рискою), проте слід пам'ятати про різну природу і міцність цих зв'язків.

Гомологи етилену. Етилен C_2H_4 — перший член гомологічного ряду алкенів. Послідовно додаючи до формули гомологічну різницю CH_2, можна одержати формули гомо-

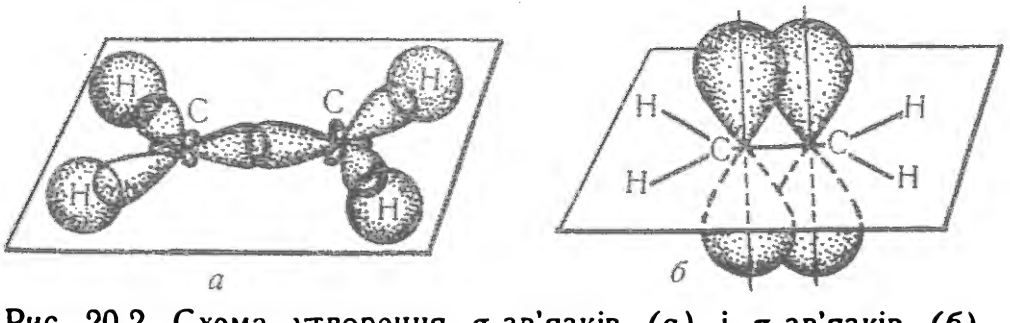


Рис. 20.2. Схема утворення σ-зв'язків *(а)* і π-зв'язків *(б)* у молекулі етилену

логів етилену: C_3H_6, C_4H_8, C_5H_{10} і т. д. Загальна формула вуглеводнів ряду алкенів C_nH_{2n}, де $n = 2, 3, 4 \ldots$.

Назви алкенів за міжнародною номенклатурою утворюють з назв алканів з такою самою кількістю вуглецевих атомів, замінюючи закінчення **-ан** на **-ен**, наприклад, етан C_2H_6 — етен C_2H_4, пропан C_3H_8 — пропен C_3H_6, бутан C_4H_{10} — бутен C_4H_8.

Для найпростіших алкенів поширені також тривіальні назви, наприклад: етилен (етен), пропілен (пропен), бутилен (бутен).

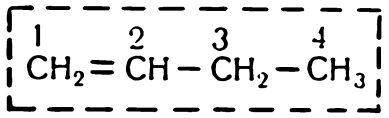
Алкени утворюють радикали. Назва радикала складається з назви відповідного алкану і суфікса **-іл**; для радикалів найпростіших **алкен**ів використовують тривіальні назви, наприклад:

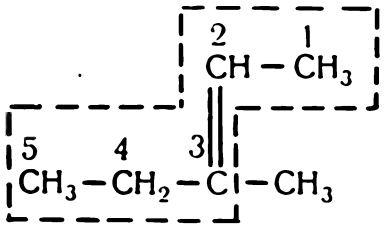
$CH_2=CH-$; Вініл (етеніл) $\qquad$ $CH_2=CH-CH_2-$. Аліл (пропеніл)

Ізомерія. Для алкенів характерні два види ізомерії. Структурна ізомерія пов'язана з різним положенням подвійного зв'язку у вуглеводневому ланцюгу і з розгалуженням ланцюга. Наприклад, бутен має такі ізомери:

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$; $\qquad$ $CH_3-CH=CH-CH_3$; $\qquad$ $CH_2=C(CH_3)-CH_3$.

Назви алкенів утворюють так. Вибирають найдовший вуглеводневий ланцюг, який містить подвійний зв'язок. Нумерують атоми вуглецю в цьому ланцюгу, починаючи з того кінця, до якого ближче розміщений подвійний зв'язок. Приклади:

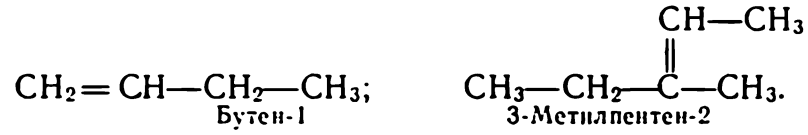




За основу (корінь) назви ізомера беруть назву алкену, що відповідає головному ланцюгу. Наприклад, бутен, якщо головний ланцюг містить 4 атоми вуглецю, пентен — 5 атомів С, октен — 8 атомів С.

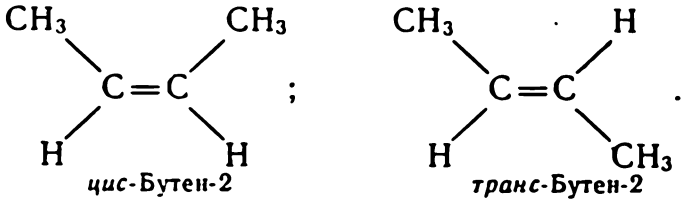
У назві алкену перед коренем зазначають бічні замісники (радикали), перед якими ставлять цифру, що вказує їх положення. Після кореня записують номер вуглецевого атома (найменший), біля якого знаходиться подвійний

зв'язок. Отже, алкени в наведених вище прикладах мають такі назви:



Бутен-1 3-Метилпентен-2

Другий характерний вид ізомерії вуглеводнів з подвійним зв'язком — це **просторова ізомерія**, або **стереоізомерія**. Вона зумовлена різним положенням замісників відносно площини, в якій розміщені подвійні зв'язки. Для позначення стереоізомерів алкенів використовують префікси *цис-* і *транс-*. Наприклад, бутен-2 має такі стереоізомери:

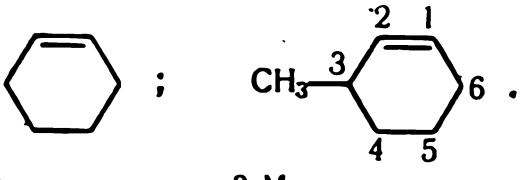


цис-Бутен-2 *транс*-Бутен-2

У молекулі *цис*-ізомеру алкільні радикали розміщені по один бік від площини подвійного зв'язку, в молекулі *транс*-ізомеру — по різні боки. Перехід від *цис*-бутену-2 до *транс*-бутену-2 і навпаки можливий тільки під час розриву π-зв'язку між вуглецевими атомами.

Цис- і *транс*-ізомери різняться за властивостями. Наприклад, температура кипіння *цис*-бутену-2 дорівнює 3,7 °С, а *транс*-бутену-2 — +1 °С.

Сполуки з подвійним зв'язком вуглець — вуглець можуть мати циклічну будову. Ці сполуки належать до циклоалкенів. Приклади циклоалкенів:



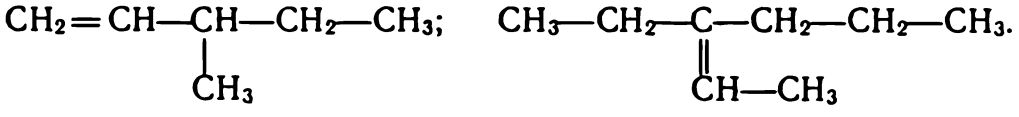
Циклогексен 3-Метилциклогексен-1

Циклоалкени не є гомологами етилену.

Задачі

1. Зобразіть структурні формули таких сполук: 2-метил-4-етилгексену-2; 2,5,6-триметилгептену-3.

2. Дайте назви таким алкенам:



3. Скільки ізомерів може мати пентен? Напишіть їхні структурні формули і дайте назви за замісниковою номенклатурою.

§ 20.2. ВЛАСТИВОСТІ, ДОБУВАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ АЛКЕНІВ

Властивості. Етен (етилен), пропен (пропілен) і бутени — безбарвні гази. Алкени нормальної будови від C_5H_{10} до $C_{18}H_{36}$ — рідини, а починаючи з $C_{19}H_{38}$,— тверді речовини.

Алкени мало розчинні у воді, густина їх менша від 1 г/см^3.

На відміну від алканів етилен і його гомологи виявляють високу реакційну здатність, що зумовлено наявністю в їхніх молекулах подвійного зв'язку. Алкени здатні вступати в реакції приєднання за рахунок розриву π-зв'язку. Крім того, π-зв'язок під дією окислювачів руйнується легше, ніж σ-зв'язок, тому для алкенів характерна участь у ролі відновників в окислювально-відновних реакціях.

1. Гідрування (приєднання водню). Приєднуючи водень, алкени переходять у алкани:

$$CH_2=CH_2+H_2 \rightarrow CH_3—CH_3.$$

Реакції гідрування алкенів відбуваються при наявності каталізаторів (платини, паладію, нікелю).

2. Галогенування (приєднання галогенів). Алкени легко приєднують галогени, особливо хлор і бром:

$$CH_2=CH_2+Br_2 \rightarrow \underset{\text{1,2-Диброметан}}{CH_2Br—CH_2Br}.$$

На цій реакції базується якісне визначення ненасичених сполук: бромна вода під час пропускання крізь неї етилену та інших алкенів знебарвлюється.

3. Гідрогалогенування (приєднання галогеноводнів). Галогеноводні також легко приєднуються до алкенів, наприклад:

$$CH_2=CH_2+HBr \rightarrow \underset{\text{Брометан}}{CH_3—CH_2Br}.$$

Ця реакція є гетеролітичною, що відбувається з утворенням іонів в результаті гетеролітичного розриву подвійного зв'язку (див. § 18.4). Подвійний зв'язок має підвищену електронну густину, тому він легко приєднує електрофільні («ті, що люблять електрони») частинки.

Молекула HBr може відщеплювати іон водню H^+, який виступає як електрофільна частинка. Іон водню взаємодіє з молекулою етилену, при цьому утворюється органічний катіон, який далі реагує з бромід-іонами:

$$CH_2=CH_2+H^+ \rightarrow CH_3-\overset{+}{C}H_2;$$

$$CH_3-\overset{+}{C}H_2+Br^- \rightarrow CH_3-CH_2Br.$$

Приєднання галогеноводнів до гомологів етилену може відбуватися двома шляхами, наприклад:

$$\underset{\text{Пропілен}}{CH_3-CH=CH_2}+HBr- \begin{cases} \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2Br \text{ (1-бромпропан);} \\ \rightarrow CH_3-CHBr-CH_3 \text{ (2-бромпропан).} \end{cases}$$

Під час цієї реакції утворюється переважно 2-бромпропан. Вивчення подібних реакцій дало змогу російському хіміку В. В. Марковникову сформулювати таке правило: *атом водню галогеноводнів та інших несиметричних водневих сполук приєднується до найбільш гідрогенізованого атома вуглецю біля подвійного зв'язку* (тобто до атома вуглецю, який сполучений з великою кількістю атомів водню).

Правило Марковникова можна пояснити, враховуючи взаємний вплив атомів у молекулах алкенів. Електронегативність вуглецю більша, ніж водню, тому на атомі вуглецю радикала CH_3 (у пропілені) утворюється підвищена електронна густина. У зв'язку з цим група CH_3 буде електронодонорною, тобто вона буде подавати електрони (точніше, частину електронної густини). Подача або відтягування електронної густини під дією різних груп називається індуктивним ефектом.

Індуктивний ефект характерний для всіх алкільних радикалів. В результаті цього ефекту один атом вуглецю біля подвійного зв'язку набуває часткового позитивного заряду, другий — часткового негативного заряду:

$$CH_3 \rightarrow \overset{\delta+}{C}H=\overset{\delta-}{C}H_2.$$

Стрілкою, напрямленою в бік зміщення електронної густини, позначають індуктивний ефект.

Під дією галогеноводню HBr іон водню H^+ приєднуватиметься до атома вуглецю з негативним зарядом, а бромід-іон Br^- — до атома вуглецю з позитивним зарядом. Тому в наведеній вище реакції переважно утворюється 2-бромпропан.

4. Гідратація (приєднання води). Під час гідратації алкенів при наявності каталізаторів (сірчаної кислоти чи інших) утворюються спирти; приєднання води до гомологів етилену відбувається згідно з правилом Марковникова, наприклад:

$$CH_2=CH_2+H_2O \rightarrow \underset{\text{Етиловий спирт}}{CH_3—CH_2OH};$$

$$CH_3—CH=CH_2+H_2O \rightarrow \underset{\text{Ізопропіловий спирт}}{CH_3—CHOH—CH_3}.$$

5. Алкілування (приєднання алканів). Алкени можуть приєднувати насичені вуглеводні з утворенням вищих алканів. Реакції алкілування відбуваються при наявності каталізаторів ($AlCl_3$, $AlBr_3$, HF, H_2SO_4). Наприклад, під час взаємодії етилену з пропаном утворюються два нових алкани:

$$CH_2=CH_2+CH_3—CH_2—CH_3 \begin{cases} \rightarrow \underset{\text{Пентан}}{CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3}; \\ \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3. \\ \qquad \text{2-Метилбутан} \end{cases}$$

6. Полімеризація. Молекули алкенів можуть сполучатися одна з одною з утворенням макромолекул з розімкненням π-зв'язку. Реакції полімеризації алкенів розглянуто детально в § 20.3.

7. Окислення. Алкени легко окислюються, причому залежно від сили окислювачів реакції можуть відбуватися з розривом тільки π-зв'язку або з повним розривом подвійного зв'язку.

Перманганат калію в нейтральному і слабколужному середовищах окислює алкени з розімкненням π-зв'язку. Цю реакцію можна зобразити схемою:

$$CH_2=CH_2+[O]+H_2O \rightarrow \underset{\text{Етиленгліколь}}{CH_2OH—CH_2OH}.$$

Якщо алкени пропускати крізь водний розчин перманганату калію, то відбуватиметься знебарвлення розчину. Цю реакцію, як і реакцію бромування, використовують для якісного визначення алкенів.

Сильні окислювачі (перманганат калію або дихромат калію при наявності сірчаної кислоти) окислюють алкени з розривом молекули за місцем подвійного зв'язку. В результаті утворюються різні кисневмісні органічні сполуки, наприклад:

$$CH_3—CH=CH_2+4[O] \xrightarrow{K_2Cr_2O_7,\ H_2SO_4} CH_3—COOH+HCOOH.$$

Під час високотемпературного окислення алкенів у кисні або на повітрі вони згоряють:

$$CH_2=CH_2+3O_2 \rightarrow 2CO_2+2H_2O.$$

В результаті завжди утворюються оксид вуглецю (IV) і вода.

Добування. Лабораторним способом добування етилену та його гомологів є дегідратація (відщеплення води) спиртів при наявності концентрованої сірчаної кислоти чи інших водовідбирних агентів. Так, етилен можна добути з етилового спирту при нагріванні його з сірчаною кислотою:

$$CH_3—CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O.$$

Алкени можна добути з галогенопохідних алканів дією на них спиртового розчину лугу, наприклад:

$$\underset{\text{Хлоретан}}{CH_3—CH_2Cl} + KOH \rightarrow CH_2=CH_2 + KCl + H_2O.$$

У промисловості алкени добувають з насичених вуглеводнів під час термічного розкладання (крекінгу) нафти, наприклад:

$$\underset{\text{Етилен}}{CH_2=CH_2} + \underset{\text{Метан}}{CH_4} \leftarrow \underset{\text{Пропан}}{CH_3—CH_2—CH_3} \rightarrow \underset{\text{Пропілен}}{CH_3—CH=CH_2} + H_2.$$

Інший промисловий спосіб добування алкенів базується на дегідруванні (відщеплення водню) алканів при наявності каталізаторів, наприклад нікелю:

$$CH_3—CH_3 \xrightarrow{Ni} CH_2=CH_2 + H_2.$$

Застосування. Етилен та інші алкени є важливою сировиною для хімічної промисловості. З етилену і пропілену виробляють пластмаси — поліетилен і поліпропілен. Етилен є вихідною речовиною для промислового добування багатьох органічних речовин.

Алкілуванням алкенів добувають насичені вуглеводні, які використовують як моторне паливо.

Етилен прискорює достигання деяких плодів, для чого його вводять в атмосферу сховищ, де знаходяться недостиглі овочі та фрукти. Етилен також запобігає передчасному скиданню плодів рослинами в теплицях.

Задачі

1. Складіть рівняння реакцій, з допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

а) $CH_3—CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3—CH_2OH$;

б) $CH_3—CH_2—CH_2Br \rightarrow CH_3—CH=CH_2 \rightarrow CH_3—CH_2Br—CH_3$.

Зазначте умови перебігу реакцій.

2. Скільки грамів 1,6 %-ї бромної води може знебарвити пропілен об'ємом (за нормальних умов) 1,12 л? *Відповідь:* 500 г.

§ 20.3. РЕАКЦІЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ АЛКЕНІВ

Полімеризація. Полімеризація — це процес послідовного сполучення молекул речовини в крупніші молекули. Речовина, що є вихідною в реакції полімеризації, називається мономером, продукт реакції — полімером, або високомолекулярною сполукою.

У реакції полімеризації легко вступають ненасичені сполуки. При полімеризації етилену, наприклад, відбувається розрив π-зв'язків у молекулах під дією світла, випромінювання, хімічних речовин. Утворені частинки взаємодіють одна з одною:

$$CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + \ldots \rightarrow$$
$$\rightarrow -CH_2-CH_2- + -CH_2-CH_2- + -CH_2-CH_2- + \ldots \rightarrow$$
$$\rightarrow -CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\ldots .$$

В якийсь момент ріст молекули припиняється.

В результаті полімеризації етилену утворюється технічно важливий продукт — поліетилен $(-CH_2-CH_2-)_n$, де n — ступінь полімеризації. Ступінь полімеризації показує, скільки елементарних ланок (у поліетилені елементарною ланкою є $-CH_2-CH_2-$) міститься в молекулі полімеру.

Для характеристики полімеру часто використовують поняття «молекулярна маса». В будь-якому зразку полімеру містяться молекули різної довжини і, отже, різної маси. Молекулярною масою полімеру вважають середню відносну молекулярну масу макромолекул цього полімеру. Цю величину можна визначити експериментально.

Механізм полімеризації. Реакції полімеризації, як правило, відбуваються за одним з двох механізмів: радикальним або іонним.

Полімеризація за радикальним механізмом починається під дією радикалів — частинок з неспареними електронами $R\cdot$, які утворюються в результаті гомолітичного розриву хімічних зв'язків (див. § 18.4). Радикали можуть утворюватися з молекул мономеру під дією теплоти, світла, радіоактивного випромінювання тощо. Іноді в реакційну систему добавляють спеціальні речовини — ініціатори, які легко утворюють радикали.

Радикали $R\cdot$ взаємодіють з частинками мономеру, утворюючи нові, крупніші радикали. Ця стадія реакції називається ініціюванням. Далі в результаті послідовної взаємодії радикала з молекулами мономеру відбувається ріст ланцюга, тобто збільшення довжини

молекули. В якийсь момент у системі може відбутися взаємодія двох радикалів, і ріст ланцюга припиниться.

Процес полімеризації етилену відбувається так:

$$\dot{R} + CH_2{=}CH_2 \rightarrow R{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 \text{ Ініціювання ланцюга;}$$

$$R{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 + CH_2{=}CH_2 \rightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 \text{ Ріст ланцюга;}$$

$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 + CH_2{=}CH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H_2;$$

$$R(-CH_2{-}CH_2-)_{n-m} + R(-CH_2{-}CH_2-)_m \rightarrow$$
$$\rightarrow R(-CH_2{-}CH_2-)_n R \text{ Обрив ланцюга.}$$

Звичайно кінцеві радикали R не зазначають у формулі полімеру: $(-CH_2{-}CH_2-)_n$.

Довжина молекулярного ланцюга полімеру, що утворюється, залежить від багатьох факторів: температури, тиску, наявності в системі каталізаторів, спеціальних добавок та забруднень.

Полімеризація за іонним механізмом починається з утворення в реакційній системі ініціатора — катіона або аніона (залежно від цього розрізняють катіонну та аніонну полімеризацію). Як джерело іонів у систему вводять спеціальні речовини AB (наприклад, неорганічні та органічні солі). Іонна полімеризація проходить через ті самі стадії, що й радикальна: ініціювання, ріст і обрив ланцюга. Так, аніонну полімеризацію (з участю аніона B^-) етилену можна зобразити такими реакціями:

$$B^- + CH_2{=}CH_2 \rightarrow B{-}CH_2{-}CH_2^-;$$
$$B{-}CH_2{-}CH_2^- + CH_2{=}CH_2 \rightarrow B{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2^-;$$
$$B{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2^- + CH_2{=}CH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow B{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2^- \text{ і т. д.}$$

Під час взаємодії з наявними в системі катіонами, наприклад з речовинами, що містять іони водню, ріст ланцюга припиняється. Аналогічно відбувається полімеризація за катіонним механізмом.

Залежно від таких факторів, як тиск, температура, наявність у системі різних речовин, одна й та сама речовина може полімеризуватися за радикальним і іонним механізмами.

Поліетилен. Реакцію полімеризації етилену було відкрито в 1933 р.

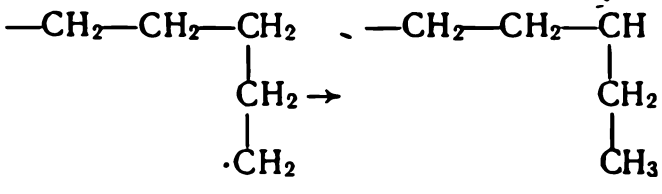
Властивості поліетилену залежать від молекулярної маси полімеру. Так, полімери з відносною молекулярною

масою від 1000 до 10 000 — це рідини, масла і воски. Ці полімери мають обмежене застосування. У наш час добувають переважно поліетилен з відносною молекулярною масою 50 000 і вище. Такий поліетилен — це тверда біла речовина, тонкі плівки його майже прозорі. Поліетилен практично не розчиняється у воді та інших розчинниках (при кімнатній температурі). Має високу хімічну стійкість: руйнується лише під дією сильних окислювачів. Важлива властивість поліетилену — термопластичність: у нагрітому стані він розм'якшується, при цьому дуже легко можна змінювати його форму; при охолодженні він застигає і зберігає цю форму.

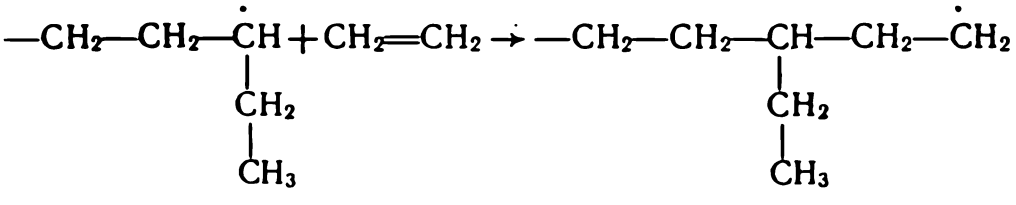
Існує два способи промислового добування поліетилену.

Поліетилен високого тиску добувають полімеризацією етилену під тиском від 120 до 300 МПа. В таких умовах реакція відбувається за радикальним механізмом. Як ініціатори використовують кисень або органічні пероксиди.

При полімеризації під високим тиском відбувається утворення розгалужених молекул поліетилену. Це можливо внаслідок переміщення неспареного електрона по ланцюгу полімеру, наприклад:



Радикал, що утворюється, дає продукт з розгалуженням:



Поліетилен низького тиску добувають полімеризацією етилену при наявності каталізаторів під атмосферним або дещо підвищеним (до 5 МПа) тиском. Як каталізатори використовують продукт взаємодії хлориду титану (IV) $TiCl_4$ з триетилалюмінієм $Al(C_2H_5)_3$ або оксид хрому, нанесений на силікагель. В таких умовах полімеризація відбувається за іонним механізмом: каталізатор сприяє гетеролітичному розриву зв'язку в молекулі етилену. Відносна молекулярна маса поліетилену низького тиску може досягати трьох мільйонів.

Поліетилен низького тиску відрізняється від поліетилену високого тиску меншою розгалуженістю ланцюгів і більшою густиною. Тому часто продукт, добутий при низькому тиску, називають поліетиленом високої густини, а полімер високого тиску — поліетиленом низької густини.

Промисловість випускає обидва види поліетилену — високого і низького тиску. Кожен з них має свої, притаманні йому корисні властивості. Так, поліетилен низького тиску більш міцний і твердий, поліетилен високого тиску відрізняється великою еластичністю і морозостійкістю.

Поліетилен широко використовується в народному господарстві. З нього виготовляють плівку, труби, електроізоляційні матеріали, тару (бутелі, ящики), покриття, які захищають метали від корозії, волокна і нитки, деталі для машинобудування, предмети побуту.

Поліпропілен та інші поліалкени. Полімеризацією пропілену $CH_3—CH=CH_2$ добувають інший важливий полімер — поліпропілен:

$$n\,CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}=CH_2 \rightarrow \left(—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—\right)_n.$$

Поліпропілен — речовина молочно-білого кольору, один з найлегших полімерів, має високу твердість, міцність, стійкість проти стирання, термопластичність. Поліпропілен хімічно стійкий проти дії розчинників, кислот і лугів. Проте порівняно з поліетиленом він менш морозостійкий.

Поліпропілен широко використовується для виробництва міцних плівок, труб, електроізоляційних матеріалів, волокон, побутових виробів.

Крім поліетилену і поліпропілену в промисловості добувають інші поліалкени, наприклад:

полібутен-1 $[—CH(C_2H_5)—CH_2—]_n$,

поліізобутилен $[—C(CH_3)_2—CH_2—]_n$.

Співполімеризація. Співполімеризація — це процес утворення полімеру з двох або більшої кількості різних мономерів. Під час співполімеризації двох мономерів *A* і *B* можливе утворення співполімерів різних типів:

регулярні співполімери

...—*A*—*B*—*A*—*B*—*A*—*B*—*A*—*B*—...

...*A*—*A*—*A*—*B*—*A*—*A*—*A*—*B*—...

нерегулярний співполімер

...—*A*—*A*—*B*—*A*—*B*—*A*—*B*—*B*—*A*—*A*—...

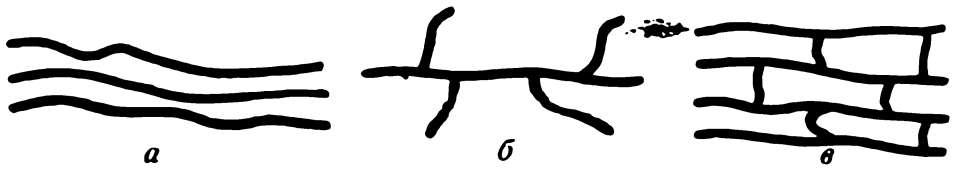


Рис. 20.3. Молекули полімеру:
а — нерозгалужені; *б* — розгалужені; *в* — «зшиті»

Співполімеризація використовується для добування матеріалів з заданими властивостями. Наприклад, здійснюючи співполімеризацію етилену з невеликими кількостями пропілену або бутилену-1, можна добути полімер з підвищеною еластичністю. Співполімер пропілену з невеликою кількістю етилену виявляє більшу морозостійкість, ніж чистий поліпропілен.

Модифікація полімерів. Цілеспрямована зміна властивостей полімерів називається модифікацією. Прикладом модифікованого полімеру є хлорсульфований поліетилен. Він утворюється під час пропускання хлору і оксиду сірки (IV) крізь розчин поліетилену в неводному розчиннику (тетрахлориді вуглецю):

$$\ldots\!-\!CH_2\!-\!CH_2\!-\!CH_2\!-\!CH_2\!-\!\ldots + 2nCl_2 + nSO_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow \ldots\!-\!CH_2\!-\!\underset{\displaystyle SO_2Cl}{\underset{|}{CH}}\!-\!CH_2\!-\!\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\!-\!\ldots + 2n\,HCl.$$

Хлорсульфований поліетилен має більшу еластичність, ніж звичайний.

Інший приклад модифікації полімерів — поперечне зшивання їхніх молекул. Схематично «зшитий» полімер показаний на рис. 20.3. Зшивання молекул може відбутися під дією хімічних речовин, радіоактивного випромінювання. Поліетилен, молекули якого зшиті під дією опромінення, є тепло- і морозостійкішим, більш стійким проти розтріскування.

У наш час розроблено багато способів модифікації полімерів.

§ 20.4. АЛКІНИ

А л к і н и — вуглеводні, в молекулах яких є два атоми вуглецю, сполучені потрійним зв'язком —C≡C—. Алкіни називають також а ц е т и л е н о в и м и в у г л е в о д н я м и.

Рис. 20.4. *sp*-Гібридизовані орбіталі атома вуглецю

Ацетилен та його гомологічний ряд. Найпростішим алкіном є ацетилен, або етин (за міжнародною номенклатурою):

C_2H_2, або H—C≡C—H.

Розглянемо природу зв'язків у молекулі ацетилену згідно з електронною теорією. Під час утворення хімічних зв'язків у молекулі ацетилену гібридизації зазнають тільки дві орбіталі зовнішнього енергетичного рівня атома вуглецю: одна *s*- і одна *p*-орбіталь. Цей тип гібридизації називається *sp*-гібридизацією. Дві *p*-орбіталі вуглецевого атома залишаються в незмінному вигляді. Розміщення двох гібридизованих орбіталей атома вуглецю в просторі показане на рис. 20.4: вони напрямлені вздовж однієї осі під кутом 180 °С одна до одної.

Гібридизовані орбіталі вуглецевих атомів перекриваються одна з одною і з *s*-орбіталями атомів водню, що показано на рис. 20.5, *а*. В результаті утворюються σ-зв'язки.

Негібридизовані *p*-орбіталі атомів розміщені перпендикулярно до лінії σ-зв'язку вуглець — вуглець і перпендикулярно один до одного. Ці *p*-орбіталі атомів вуглецю взаємодіють одна з одною за рахунок бічного перекривання. Електрони, що перебувають на цих орбіталях, утворюють два π-зв'язки, напрямлені перпендикулярно один до одного, як показано на рис. 20.5, *б*.

Отже, потрійний зв'язок у молекулі ацетилену складається з одного σ- і двох π-зв'язків. Потрійний зв'язок міцніший, ніж подвійний, а відстань між вуглецевими атомами в ацетилені менша, ніж в етилені.

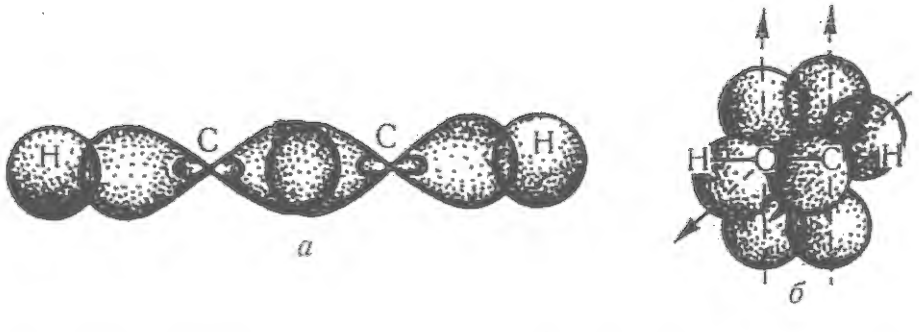


Рис. 20.5. Схема утворення σ-зв'язків *(а)* і π-зв'язків *(б)* у молекулі ацетилену

Ацетилен C_2H_2 — перший член гомологічного ряду. Формули наступних алкінів одержують додаванням до формули ацетилену гомологічної різниці CH_2: C_3H_4, C_4H_6 і т. д.

Назви алкінів за міжнародною номенклатурою утворюють з назв алканів з тим самим числом атомів вуглецю, замінюючи закінчення **-ан** на **-ін** (-ин). Приклади:

$HC{\equiv}CH$; Етин (тривіальна назва ацетилен)

$CH_3{-}C{\equiv}CH$. Пропін

Назви алкінів з розгалуженим ланцюгом і структурних ізомерів алкінів, які утворюються внаслідок різного положення потрійного зв'язку в ланцюгу і бічних замісників, будують аналогічно до назв складних алкенів; цифра в кінці назви означає найменший номер атома вуглецю ланцюга, який знаходиться біля потрійного зв'язку.

Приклади:

$\overset{4}{C}H_3{-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{2}{C}{\equiv}\overset{1}{C}H$; Бутин-1

$\overset{4}{C}H_3{-}\overset{3}{C}{\equiv}\overset{2}{C}{-}\overset{1}{C}H_3$; Бутин-2

$\overset{5}{C}H_3{-}\overset{4}{C}H(\overset{}{C}H_3){-}\overset{3}{C}{\equiv}\overset{2}{C}{-}\overset{1}{C}H_3$; 4-Метилпентин-2

$\overset{7}{C}H_3{-}\overset{6}{C}H_2{-}\overset{5}{C}H_2{-}\overset{4}{C}H_2{-}\overset{3}{C}H(\overset{2\ 1}{C{\equiv}CH}){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$. 3-Пропілгептин-1

Загальна формула гомологічного ряду алкінів C_nH_{2n-2}, де $n=2, 3, 4, 5\ldots$.

Властивості. Ацетилен — це безбарвний газ без запаху, температура кипіння — 83,8 °С. Розчинний у воді. Технічний ацетилен має неприємний запах, зумовлений наявністю домішок.

Як і алкени, ацетилен легко вступає в реакції приєднання і окислення. Крім того, для алкінів характерні реакції заміщення водню, сполученого з атомом вуглецю біля потрійного зв'язку.

1. Гідрування. Алкіни приєднують водень при наявності каталізаторів з утворенням алканів або алкенів (неповне гідрування). Так, якщо як каталізатор застосовують нікель або платину, то при гідруванні ацетилену утворюється насичена сполука етан, а з каталізатором паладій або залізо — етилен:

$$HC{\equiv}CH + 2H_2 \xrightarrow[(Pt)]{Ni} H_3C{-}CH_3;$$

$$HC{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow[(Fe)]{Pd} H_2C{=}CH_2.$$

2. Галогенування. Алкіни легко приєднують хлор і бром. Реакція відбувається в дві стадії:

$$HC{\equiv}CH + Br_2 \rightarrow \underset{\text{1,2-Диброметилен}}{BrHC{=}CHBr};$$

$$BrHC{=}CHBr + Br_2 \rightarrow \underset{\text{1,1,2,2-Тетраброметан}}{Br_2HC{-}CHBr_2}.$$

Як і етилен, ацетилен знебарвлює бромну воду. Ця реакція є якісною на ацетилен та інші алкіни.

3. Гідрогалогенування. Процес приєднання галогеноводнів до алкінів відбувається легко в дві розділимі стадії. На першій стадії утворюється галогенопохідна алкену, на другій до цієї похідної приєднується друга молекула галогеноводню згідно з правилом Марковникова:

$$HC{\equiv}CH + HCl \rightarrow \underset{\text{Вінілхлорид}}{CH_2{=}CHCl};$$

$$CH_2{=}CHCl + HCl \rightarrow \underset{\text{1,1-Дихлоретан}}{CH_3{-}CHCl_2}.$$

4. Гідратація. Ацетилен та його гомологи гідратуються при наявності каталізаторів — солей ртуті (II) $HgSO_4$ або $Hg(NO_3)_2$. При гідратації ацетилену утворюється оцтовий альдегід:

$$HC{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} \underset{\text{Вініловий спирт}}{CH_2{=}CH{-}OH} \rightarrow CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}H$$

Оцтовий альдегід

Взаємодія відбувається через стадію утворення нестійкої сполуки — вінілового спирту, який піддається ізомеризації в стійку сполуку — оцтовий альдегід. Цю реакцію відкрив російський вчений М. Г. Кучеров у 1881 р. Вона лежить в основі промислового добування оцтового альдегіду.

5. Окислення. Алкіни легко окислюються. Так, вони знебарвлюють розчин перманганату калію:

$$HC{\equiv}CH + 4[O] \xrightarrow{KMnO_4,\ H_2O} \underset{\text{Щавлева кислота}}{HOOC{-}COOH}.$$

Цю реакцію використовують як якісну на потрійний зв'язок.

6. Реакції заміщення. Водень, сполучений з атомом вуглецю біля потрійного зв'язку, дуже рухливий,

внаслідок чого для ацетилену та його гомологів характерні реакції заміщення. Наприклад, ацетилен та його гомологи, які містять потрійний зв'язок біля першого атома вуглецю, взаємодіють з аміачними розчинами гідроксидів або солей срібла і міді (I):

$$HC{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow \underset{\text{Ацетиленід срібла}}{AgC{\equiv}CAg} + 4NH_3 + 2H_2O;$$

$$HC{\equiv}CH + 2[Cu(NH_3)_2]OH \rightarrow \underset{\text{Ацетиленід міді (I)}}{CuC{\equiv}CCu} + 4NH_3 + 2H_2O;$$

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3{-}C{\equiv}CAg + 2NH_3 + H_2O.$$

До похідних ацетилену — ацетиленідів металів — належить карбід кальцію CaC_2, структура якого містить потрійні зв'язки вуглець — вуглець.

Добування. Для добування ацетилену в лабораторних умовах використовують реакцію карбіду кальцію з водою:

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2.$$

У промисловості ацетилен добувають з технічного карбіду кальцію або метану при нагріванні:

$$2CH_4 \rightarrow HC{\equiv}CH + 3H_2.$$

Гомологи ацетилену можна добути з дигалогенопохідних алканів, діючи на них спиртовим розчином лугу, наприклад:

$$\underset{\text{1,2-Дихлорпропан}}{CH_3{-}CHCl{-}CH_2Cl} + 2KOH \rightarrow \underset{\text{Пропін}}{CH_3{-}C{\equiv}CH} + 2KCl + 2H_2O;$$

$$\underset{\text{1,1-Дихлорпропан}}{CH_3{-}CH_2{-}CHCl_2} + 2KOH \rightarrow \underset{\text{Пропін}}{CH_3{-}C{\equiv}CH} + 2KCl + 2H_2O.$$

Застосування. Ацетилен є вихідною сировиною для багатьох органічних синтезів. У хімічній промисловості його застосовують для добування оцтового альдегіду і оцтової кислоти, вінілхлориду та інших речовин.

Ацетилен використовують для автогенного зварювання і різання металів, він згоряє в кисні, виділяючи велику кількість теплоти (температура полум'я досягає 3500 °С).

Задачі

1. Карбід кальцію масою 20 г обробили надлишком води; ацетилен, що виділився, пропустили крізь бромну воду, добувши 86,5 г 1,1,2,2-тетраброметану. Визначте вихід продукту реакції. *Відповідь:* 80 %.

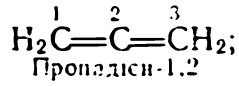
2. За допомогою яких реактивів можна розрізнити такі гази: пропан, пропен і пропін? Напишіть рівняння реакцій.

§ 20.5. АЛКАДІЄНИ

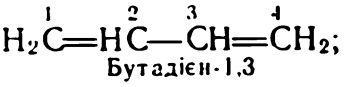
Алкадієни, або дієнові вуглеводні,— ненасичені вуглеводні, які містять у вуглецевому ланцюгу молекули два подвійних зв'язки.

Загальна формула дієнових вуглеводнів C_nH_{2n-2}, де $n=3, 4, 5, 6 \ldots$. Отже, будь-який алкадієн є ізомером алкіну з тим самим числом вуглецевих атомів.

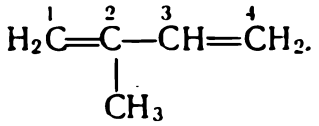
Назви дієнових вуглеводнів за міжнародною номенклатурою утворюють з назв алканів з тим самим числом атомів вуглецю, замінюючи закінчення **-ан** на **-адієн.** Назви ізомерів будують за замісниковою номенклатурою аналогічно до назв алкенів. Цифри, зазначені в кінці назви, означають найменші номери атомів вуглецю в головному ланцюгу, біля яких знаходяться подвійні зв'язки. Приклади:



Пропадієн-1,2



Бутадієн-1,3



2-Метилбутадієн-1,3

Залежно від положення подвійних зв'язків у молекулах розрізняють алкадієни з кумульованими зв'язками (подвійні зв'язки знаходяться біля одного атома вуглецю), наприклад $CH_2=C=CH_2$; спряженими зв'язками (два подвійних зв'язки розділені одним одинарним), наприклад $CH_2=CH-CH=CH_2$; ізольованими зв'язками, наприклад

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2.$$

Найбільше практичне значення мають алкадієни із спряженими подвійними зв'язками.

Алкадієни із спряженими подвійними зв'язками. Розглянемо будову молекули бутадієну-1,3.

Атоми вуглецю в молекулі бутадієну-1,3 перебувають у стані sp^2-гібридизації (див. § 20.1). За рахунок гібридизованих sp^2-орбіталей, осі симетрії яких лежать в одній площині (див. рис. 20.1), в молекулі виникають σ-зв'язки між усіма атомами вуглецю і σ-зв'язки вуглець — водень. Центри всіх атомів у молекулі бутадієну-1,3 лежать в одній площині. Негібридизовані p-орбіталі атомів вуглецю (по одній у кожного атома) розміщені перпендикулярно до площини молекули і перекриваються не тільки між атомами 1, 2 і 3, 4, а й між атомами 2, 3. Електрони на таких

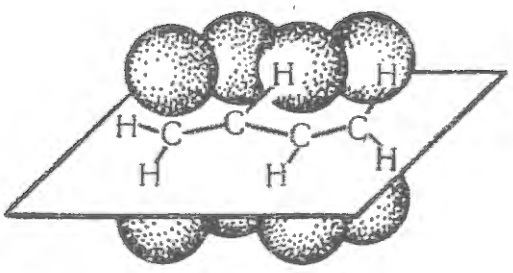


Рис. 20.6. Будова молекули бутадієну-1,3

орбіталях утворюють спільну π-електронну систему, показану на рис. 20.6. Однак перекривання p-орбіталей між атомами вуглецю 2 і 3 менш повне, ніж 1,2- і 3,4-перекривання.

Алкадієни із спряженими зв'язками значно стійкіші, ніж алкадієни з кумульованими та ізольованими зв'язками.

За хімічними властивостями дієнові вуглеводні багато в чому подібні до алкенів.

1. Г і д р у в а н н я і г а л о г е н у в а н н я. Алкадієни можуть приєднувати водень (у момент виділення, тобто водень у вигляді атомів Н) і галогени. Звичайно атоми водню чи галогену приєднуються до атомів вуглецю, що займають у ланцюгу положення 1 і 4 (так зване 1,4-приєднання). При цьому утворюється новий подвійний зв'язок між вуглецевими атомами 2 і 3.

Атоми водню чи галогену можуть приєднуватися також до атомів вуглецю 1 і 2 (1,2-приєднання), при цьому другий подвійний зв'язок в алкадієні не змінюється. Наприклад, реакції гідрування і галогенування бутадієну-1,3 відбуваються за рівняннями:

$$H_2\overset{4}{C}=\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_2 + H_2 \rightarrow H_3\overset{4}{C}-\overset{3}{C}H=\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}H_3;$$

$$H_2\overset{4}{C}=\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_2 + Br_2 \rightarrow BrH_2\overset{4}{C}-\overset{3}{C}H=\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}H_2Br$$

(рідше — $BrH_2\overset{1}{C}-\overset{3}{C}HBr-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_2$).

При надлишку галогену відбувається галогенування і другого подвійного зв'язку. Повне гідрування бутадієну-1,3 до алкану відбувається при наявності нікелевого каталізатора.

2. Г і д р о г а л о г е н у в а н н я. Приєднання хлороводню до бутадієну-1,3 приводить до утворення продуктів 1,2- і 1,4-приєднання:

$$H_2C=CH-CH=CH_2 + HCl \begin{cases} \rightarrow ClH_2C-CH=CH-CH_3; \\ \rightarrow CH_2=CH-CHCl-CH_3. \end{cases}$$

Механізм утворення цих двох продуктів можна пояснити так. Молекула бутадієну реагує спочатку з іоном водню, який згідно з прави-

лом Марковникова приєднується до більш гідрогенізованого атома вуглецю:

$$H_2\overset{4}{C}=\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_2 + H^+ \rightarrow H_2\overset{4}{C}=\overset{3}{C}H-\overset{2}{\underset{+}{C}}H-\overset{1}{C}H_3.$$

В утвореному катіоні позитивно заряджений атом вуглецю притягує до себе пару електронів, що утворюють π-зв'язок між третім і четвертим атомами вуглецю. Отже, справжня структура катіона є проміжною між двома:

$$H_2C=CH-\overset{+}{C}H-CH_3 \rightarrow \overset{+}{C}H_2-CH=CH-CH_3.$$

Тому хлорид-аніон може приєднуватися до такого катіона як в положення 2, так і в положення 4.

3. Полімеризація. Як і інші ненасичені сполуки, алкадієни полімеризуються. Продуктами полімеризації деяких дієнових вуглеводнів є каучуки — еластичні полімери, що мають широке застосування. Їх добування розглянуто в § 20.6.

Найбільше практичне значення з алкадієнів мають бутадієн-1,3 і 2-метилбутадієн-1,3.

Бутадієн-1,3. Тривіальна назва бутадієну-1,3 — дивініл. За звичайних умов — це безбарвний газ з температурою плавлення —4,5 °С. Практично не розчинний у воді.

У промисловості бутадієн-1,3 добувають дегідруванням бутану при наявності каталізаторів:

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3,\ Al_2O_3} H_2C=CH-CH=CH_2 + 2H_2.$$

Давнім способом добування бутадієну-1,3 є каталітична дегідратація (відщеплення молекули води) і дегідрування етилового спирту CH_3CH_2OH. Цей спосіб розробив радянський хімік С. В. Лебедєв у 1930 р. і реалізував його на першому в СРСР заводі по виробництву синтетичного каучуку:

$$2H_3C-CH_2OH \xrightarrow{MgO,\ ZnO} H_2C=CH-CH=CH_2 + 2H_2O + H_2.$$

Бутадієн-1,3 використовується для добування синтетичного каучуку.

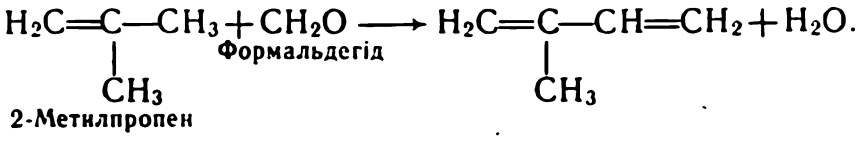
2-Метилбутадієн-1,3. Тривіальна назва 2-метилбутадієну-1,3 — ізопрен. За звичайних умов ізопрен — рідина з температурою кипіння 34 °С.

Ізопрен добувають дегідруванням при нагріванні 2-метилбутану (ізопентану):

$$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3,\ Al_2O_3} H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 + 2H_2$$

Ізопрен

або взаємодією 2-метилпропену з формальдегідом:



Ізопрен застосовують у виробництві синтетичного каучуку.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій, з допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

$$\text{Етилен} \xrightarrow{HBr} X \xrightarrow{Na} Y \xrightarrow{-H_2} \text{Бутадієн-1,3.}$$

Назвіть речовини *X* і *Y*, зазначте умови перебігу реакцій.

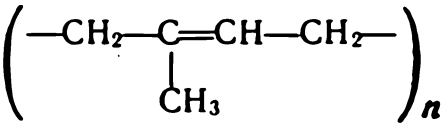
2. Вкажіть продукти приєднання 1 і 2 моль хлороводню до 1 моль пентадієну-1,4 і 1 моль пентадієну-1,3.

§ 20.6. НАТУРАЛЬНИЙ І СИНТЕТИЧНИЙ КАУЧУКИ

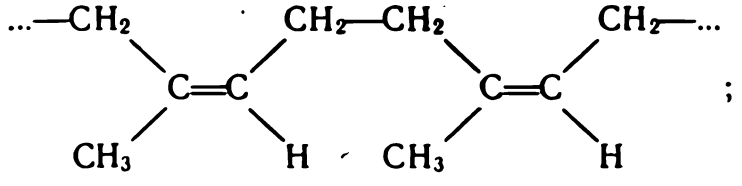
У сучасній промисловості важливу роль відіграють е л а с т о м е р и — високомолекулярні речовини, які зберігають еластичність у широкому інтервалі температур. Еластомери легко змінюють форму під дією зовнішніх факторів, а після закінчення дії набувають вихідної форми. Типовими еластомерами є к а у ч у к и.

Натуральний каучук. Натуральний каучук утворюється з природної сировини — соку дерева гевеї, поширеного в Південній Америці (переважно в Бразилії). На повітрі білий молочний сік цього дерева швидко твердне і темніше, перетворюючись на еластичну масу.

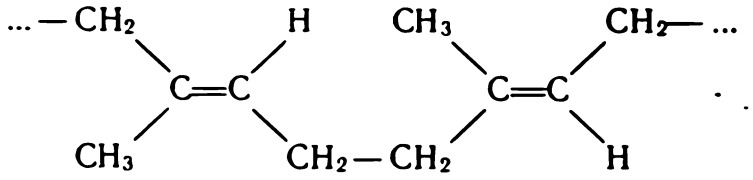
Натуральний каучук — полімер ізопрену, його склад відповідає формулі



Для поліізопрену характерна просторова ізомерія (див. § 20.1). Натуральний каучук є *цис*-полімером ізопрену:



транс-полімер ізопрену



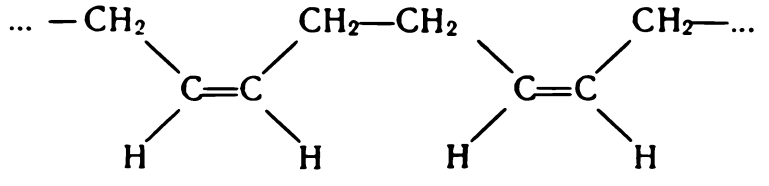
також трапляється в природі: він входить до складу гутаперчі, яка виділяється з соку деяких тропічних дерев. Гутаперча не має еластичності.

Синтетичний каучук. Великі потреби промисловості в каучуку зумовили розробку синтетичних способів його добування.

Синтетичний каучук почали вперше виробляти в промислових масштабах у 1932 р. за способом С. В. Лебедєва. Цей спосіб полягав у полімеризації бутадієну-1,3 при наявності металічного натрію як каталізатора:

$$n\underset{\text{Бутадієн-1,3}}{H_2C{=}HC{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow{Na} (-CH_2-CH{=}CH-\underset{\text{Бутадієновий каучук (полібутадієн)}}{CH_2-})_n.$$

Такий каучук поступається за властивостями перед натуральним. Він менш еластичний, вироби з нього швидше спрацьовуються. Кращі якості має *цис*-ізомер полібутадієну:



Такий продукт можна добути, здійснюючи полімеризацію бутадієну в розчині (розчинники — рідкі вуглеводні) при наявності каталізатора. Каучук з певною просторовою будовою називається стереорегулярним.

У великих кількостях добувають також ізопреновий каучук стереорегулярної будови (тобто *цис*-ізомер ізопрену), який за складом і властивостями близький до натурального каучука.

Каучук використовують у виробництві шин, гумотехнічних виробів, клеїв, ебоніту, медичних і побутових виробів.

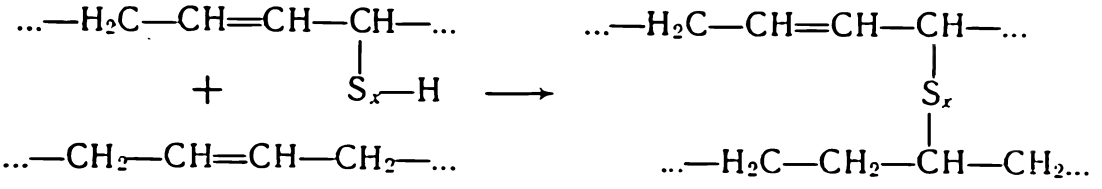
Вулканізація каучуку. Для перетворення каучуку на гуму здійснюють вулканізацію каучуку. Гума відрізняється від каучуку більшою еластичністю і міцністю. Вона стійка проти дії температури і розчинників.

Для проведення вулканізації каучук обробляють сіркою:

$$...-H_2C-CH{=}CH-CH_2-... + xS \rightarrow ...-CH_2-CH{=}CH-\underset{\displaystyle S_x-H}{CH}-...,$$

де x звичайно змінюється в межах від 1 до 4.

В результаті взаємодії груп S_xH з подвійним зв'язком другої макромолекули каучуку відбувається поперечне зшивання з молекулою полімеру:



Так утворюється просторова сітка, яка зумовлює міцнісні властивості полімерів.

Гума застосовується для виробництва шин, амортизаторів, шлангів, ущільнювачів, конвейєрних стрічок, предметів побуту та інших виробів.

Розділ 21

АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

Ароматичними вуглеводнями називаються сполуки, молекули яких містять стійкі циклічні структури — бензольні ядра. Термін «ароматичні сполуки» виник у початковий період розвитку органічної хімії, коли встановили, що речовини ряду бензолу виділяються з природних ароматичних речовин.

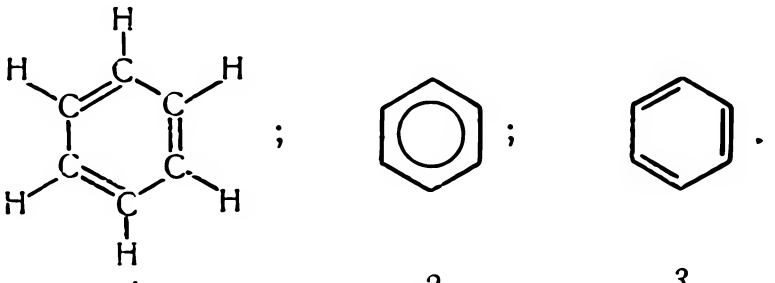
§ 21.1. БЕНЗОЛ

Бензол є найпростішим ароматичним вуглеводнем. Його склад відповідає формулі C_6H_6.

Будова молекули бензолу. Перша найбільш вдала структурна формула бензолу була запропонована в 1865 р. німецьким хіміком Кекуле. Згідно з його уявленнями в молекулі бензолу чергуються подвійні і одинарні зв'язки між атомами вуглецю, замкненими в шестичленний цикл (див. формулу *1*). Ця формула показує рівноцінність усіх атомів вуглецю і водню, які входять в молекулу бензолу, що було доведено експериментально. Використовуючи формулу *1*, слід враховувати, що бензол не можна відносити до звичайних ненасичених сполук, оскільки він значно відрізняється від них за властивостями, наприклад, не приєднує бром.

Для позначення бензолу прийнято також формулу *2* і спрощену формулу Кекуле *3*. Остання формула вико-

ристовуватиметься при подальшому викладенні матеріалу:



1 *2* *3*

Згідно з сучасними електронними уявленнями будова молекули бензолу пояснюється так. У цій молекулі орбіталі зовнішнього енергетичного рівня кожного атома вуглецю перебувають у стані sp^2-гібридизації. Електрони, що перебувають на гібридизованих орбіталях, утворюють σ-зв'язки між сусідніми атомами вуглецю і σ-зв'язки вуглець — водень, як показано на рис. 21.1. sp^2-Гібридизовані орбіталі розміщуються під кутом 120° одна до одної, тому в молекулі бензолу атоми вуглецю розміщуються в кутах правильного шестикутника.

p-Орбіталі шести атомів вуглецю в бензолі, які не беруть участі в гібридизації, розміщуються перпендикулярно до площини бензольного кільця і перекриваються одна з одною зверху і знизу цієї площини. Електрони, що перебувають на цих орбіталях, утворюють єдину стійку π-електронну систему, показану на рис. 21.2. Так виникає хімічний зв'язок, який об'єднує всі шість атомів вуглецю в молекулі бензолу.

Молекула C_6H_6 плоска, всі атоми вуглецю розміщені на однакових віддалях один від одного, утворюючи правильний шестикутник.

Властивості. Бензол — безбарвна рідина, що має характерний запах. Легко переходить у твердий стан: температура плавлення бензолу становить +5,5 °С, температура кипіння +80,1 °С. У воді бензол практично не розчиняється, але є хорошим розчинником багатьох органічних речовин.

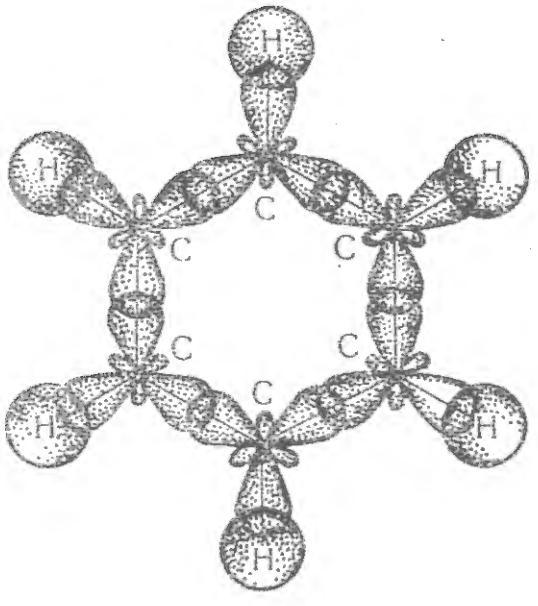


Рис. 21.1. Схема утворення σ-зв'язків у молекулі бензолу

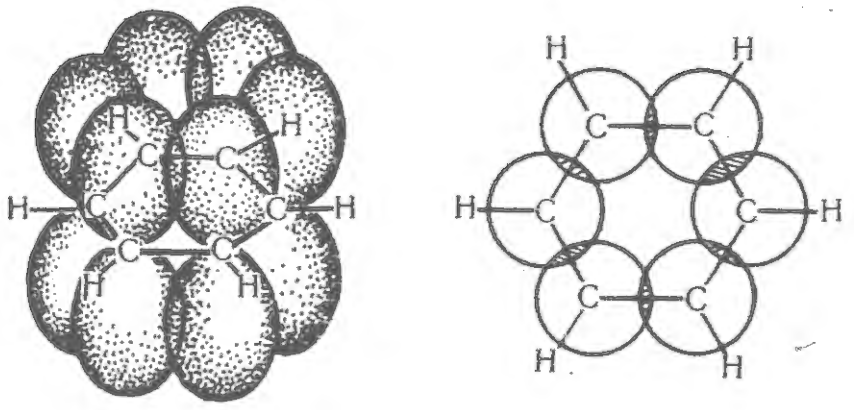
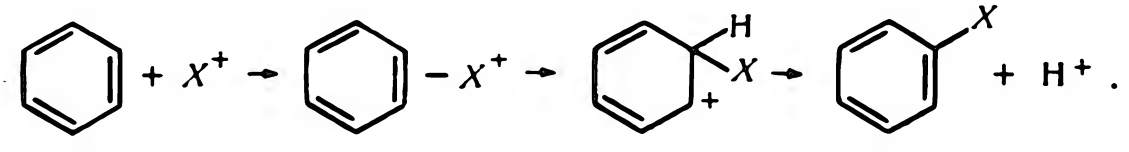


Рис. 21.2. Схема утворення π-електронної системи у молекулі бензолу

Хімічні властивості бензолу та інших ароматичних сполук характеризуються рядом особливостей.

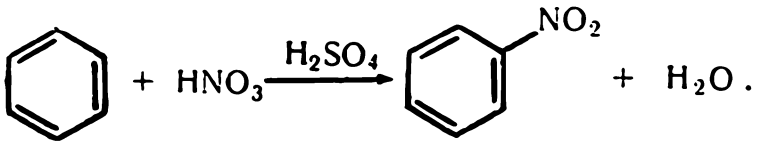
Для бензолу характерні реакції заміщення атомів водню в бензольному кільці. Ці реакції відбуваються за механізмом електрофільного заміщення. Електрофільна частинка X^+ («що любить електрони», як правило, позитивно заряджена) взаємодіє з π-електронами молекули бензолу, утворюючи π-комплекс, який переходить у σ-комплекс. В σ-комплексі частинка X^+ сполучена з одним з атомів вуглецю, в результаті ароматичний характер молекули порушується. Далі від σ-комплексу відщеплюється протон і відновлюється ароматичний характер ядра. Механізм цієї реакції можна проілюструвати такою схемою:



π-Комплекс σ-Комплекс

На відміну від ненасичених сполук типу алкенів і алкінів, бензол дуже стійкий проти окислення, важко вступає в реакції приєднання. Розглянемо найбільш характерні для ароматичних вуглеводнів реакції.

1. Нітрування. При дії на бензол нітруючої суміші (суміш концентрованих азотної і сірчаної кислот) відбувається заміщення водню в ядрі бензолу на групу NO_2; цей процес називається нітруванням:

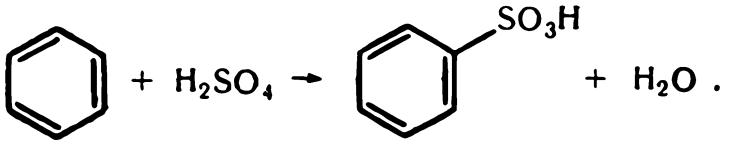


Нітробензол

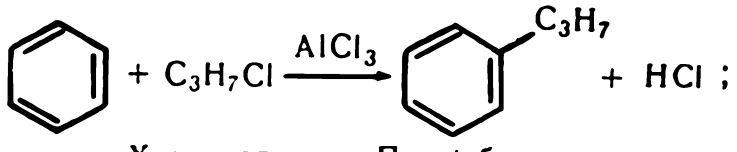
Реакція відбувається за механізмом електрофільного заміщення. Роль електрофільної частинки відіграє іон NO_2^+, який утворюється в результаті реакції:

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O + HSO_4^-.$$

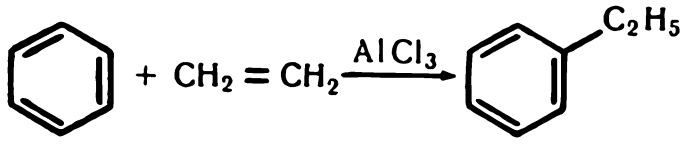
2. Сульфування. Водень в бензольному ядрі може бути заміщений на сульфогрупу SO_3H під дією концентрованої сірчаної кислоти; цей процес називається сульфуванням:



3. Алкілування. В молекулу бензолу замість водню можна ввести алкільний радикал. Процес алкілування можна здійснити дією на бензол галогенопохідної алкану чи олефіну при наявності каталізатора (хлорид алюмінію $AlCl_3$):

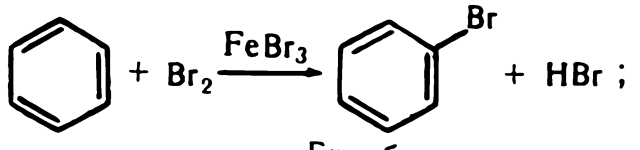


Хлорпропан Пропілбензол

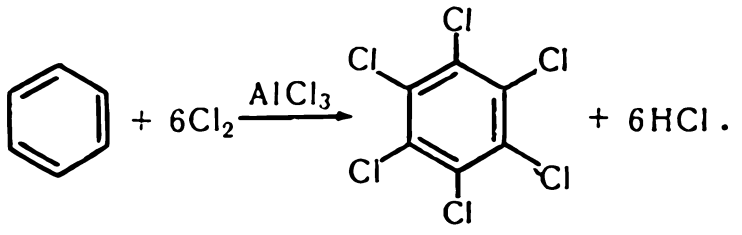


Етилбензол

4. Галогенування. Заміщення водню в бензольному ядрі на хлор чи бром здійснюється при взаємодії бензолу з галогенами за участю каталізатора. Реакцію можуть каталізувати $FeCl_3$ (або $FeBr_3$) і $AlCl_3$, при цьому утворюються різні продукти:

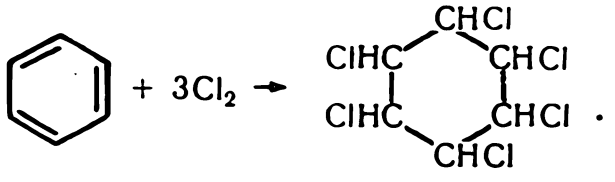


Бромбензол



Гексахлорбензол

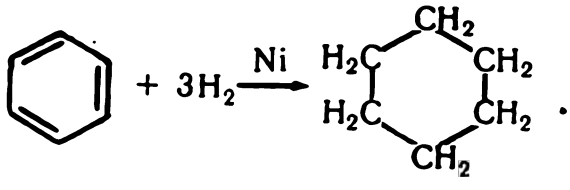
Під час інтенсивного опромінення реакційної системи світлом бензол може приєднувати хлор:



Гексахлорциклогексан (гексахлоран)

На відміну від наведених вище реакцій галогенування, в яких атом хлору чи брому заміщує водень в бензольному ядрі, в цій реакції атоми хлору приєднуються до всіх атомів вуглецю. В результаті руйнується π-електронна система бензолу і утворюється галогенопохідна циклоалкану.

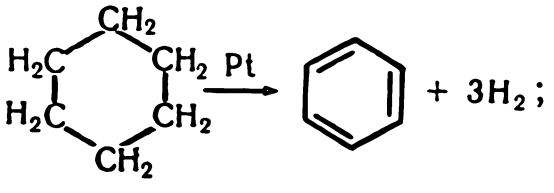
5. Г і д р у в а н н я. Одна з небагатьох реакцій приєднання, в яку може вступати бензол,— реакція гідрування (приєднання атомів водню) при наявності платинових або нікелевих каталізаторів:

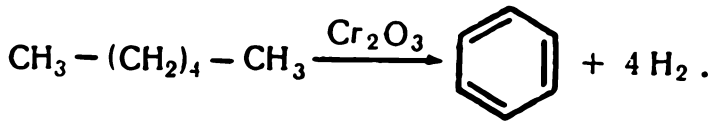


Циклогексан

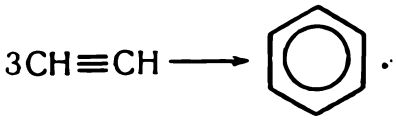
Добування. Бензол виділяють переважно з нафти та кам'яного вугілля при виробництві коксу.

Бензол можна добути з циклогексану за реакцією дегідрування з участю платини як каталізатора або шляхом циклізації і дегідрування нормального гексану при наявності Cr_2O_3:





Бензол утворюється також під час пропускання ацетилену над розжареним активним вугіллям:



Застосування. Бензол є важливою сировиною для органічного синтезу, його використовують при добуванні багатьох інших ароматичних сполук. Бензол застосовують у виробництві барвників, пластмас, пестицидів, вибухових речовин, ліків; його використовують як розчинник лаків, фарб.

Бензол входить до складу палива, яке використовується в двигунах внутрішнього згоряння.

Задачі

1. Складіть рівняння реакцій, з допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

Метан ⟶ *X* ⟶ Бензол.

Назвіть речовину *X*. Зазначте умови перебігу реакцій.

2. З ацетилену об'ємом 3,36 л (нормальні умови) добули 2,5 мл бензолу. Визначте вихід продукту. Густина бензолу дорівнює 0,88 г/мл. *Відповідь:* 56,4 %.

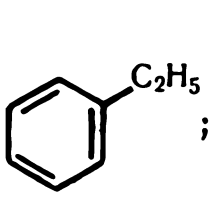
§ 21.2. ГОМОЛОГИ БЕНЗОЛУ

Гомологи бензолу — це ароматичні вуглеводні, в бензольному кільці яких один чи кілька атомів водню заміщені на алкільні радикали.

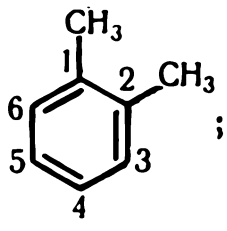
Загальна формула сполук гомологічного ряду бензолу C_nH_{2n-6}, де $n=6, 7, 8, 9...$.

Найпростішим гомологом бензолу, який відрізняється від нього на одну групу CH_2, є метилбензол, або т о л у о л, $C_6H_5—CH_3$.

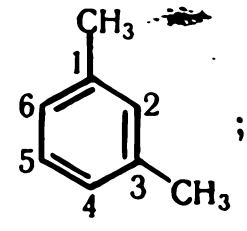
Ізомерія та номенклатура. Наступний за толуолом гомолог бензолу має склад C_8H_{10}, якому відповідають чотири сполуки:



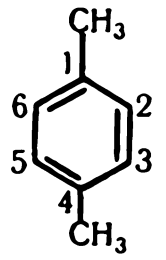
Етилбензол



1,2-Диметилбензол (*орто*-ксилол)



1,3-Диметилбензол (*мета*-ксилол)



1,4-Диметилбензол (*пара*-ксилол)

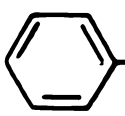
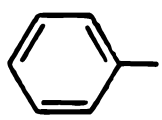
Як видно з наведених формул, гомологи бензолу, що мають у ядрі два однакових замісники, розрізняються розміщенням цих замісників один відносно одного, тобто є ізомерами.

Назви гомологів бензолу складаються з назви замісника (алкілу) з додаванням кореня **бензол,** наприклад етилбензол. Якщо гомолог містить кілька замісників, то їхнє положення зазначають цифрами, що означають номери атомів вуглецю в бензольному ядрі, біля яких знаходяться ці замісники, наприклад 1,2-диметилбензол. Нумерацію починають з одного з атомів вуглецю, біля якого є замісник.

Для багатьох гомологів широко використовуються тривіальні назви (толуол, ксилол).

Для позначення ізомерів з двома однаковими замісниками використовують префікси: *орто-, мета-, пара-*. В *орто*-ізомері замісники мають положення 1, 2, в *мета*-ізомері — положення 1,3 і в *пара*-ізомері — положення 1,4.

Ароматичні вуглеводні утворюють радикали, які є складовими частинами складніших сполук, наприклад:

C_6H_5-, або  ; $C_6H_5-CH_2-$, або 

Фенil Бензил

Загальна назва радикалів ароматичних вуглеводнів — а р и л.

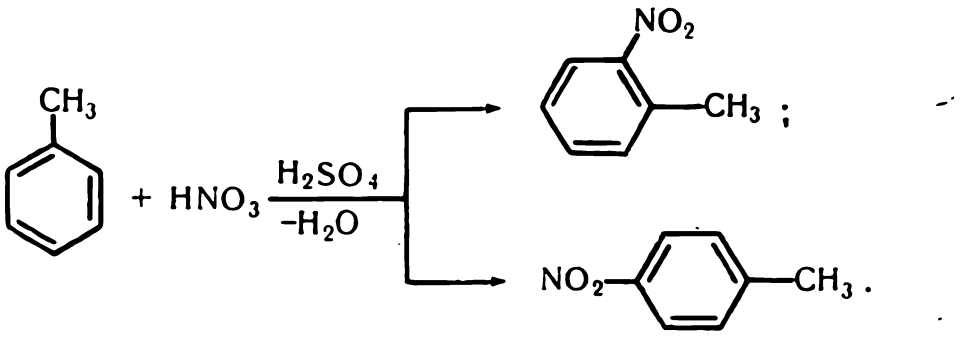
Властивості. Найпростіші гомологи бензолу за звичайних умов — це рідини з характерним запахом, вищі гомологи — тверді речовини.

Для гомологів бензолу характерні ті самі реакції, що й для самого бензолу.

1. Н і т р у в а н н я, с у л ь ф у в а н н я т а а л к і л у в а н н я. Ці реакції відбуваються, як і для бензолу, за механізмом електрофільного заміщення.

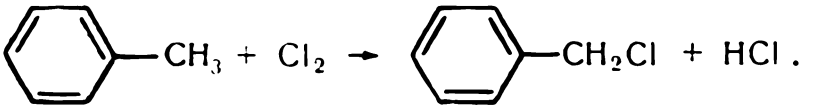
Особливість перебігу цих реакцій для гомологів бензолу виявляється в тому, що замісник, який є в ядрі, впливає на положення другого замісника.

Звичайно при заміщенні водню в ядрі гомологів бензолу утворюється суміш *орто-*, *мета-* і *пара*-замісників, у якій переважають *орто-* і *пара*-сполуки. Наприклад, при нітруванні толуолу реакція йде таким шляхом:



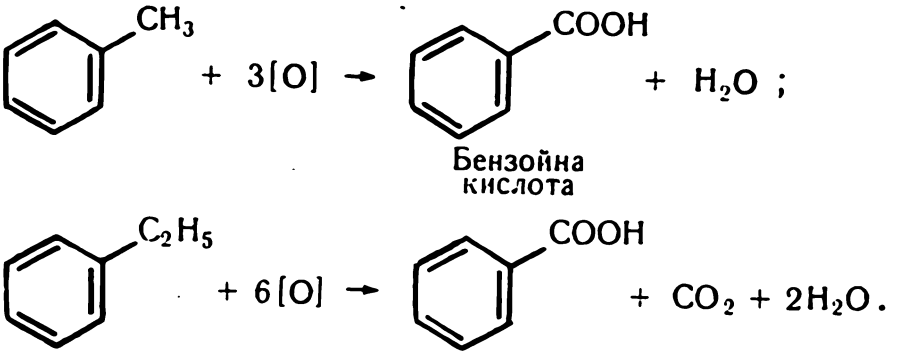
2. Г а л о г е н у в а н н я. Під час галогенування гомологів бензолу з участю каталізаторів утворюються продукти заміщення водню в бензольному ядрі (реакція відбувається так само, як і нітрування).

Якщо хлорування здійснюють на світлі, то можуть заміщуватися на хлор атоми водню в бічному ланцюгу, наприклад:

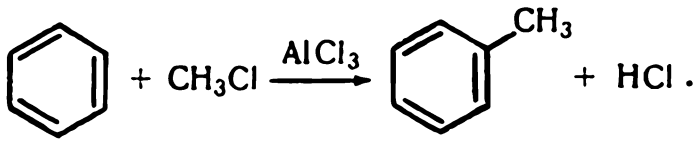


Можливе також утворення сполук $C_6H_5—CHCl_2$ і $C_6H_5—CCl_3$.

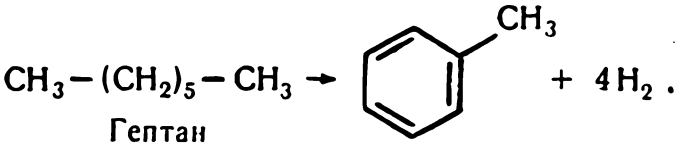
3. О к и с л е н н я. Толуол, етилбензол, ксилоли та інші гомологи бензолу окислюються легше, ніж сам бензол. Окислення зазнають бічні замісники, наприклад:



Добування. У промислових масштабах гомологи бензолу виділяють переважно з нафти та кам'яного вугілля. Ці сполуки можна добути синтетичним шляхом, наприклад за реакцією алкілування бензолу:



Алкілбензоли можна добути під час циклізації алканів:

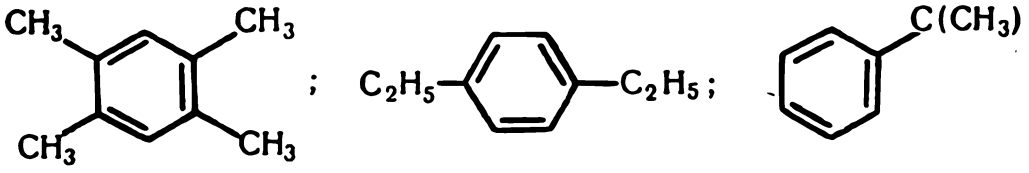


Застосування. Гомологи бензолу використовують у промисловому органічному синтезі. Толуол, наприклад, застосовують для синтезу бензойної кислоти. З *пара*-ксилолу добувають терефталеву кислоту, яка використовується у виробництві хімічних волокон.

Багато гомологів бензолу (толуол, ксилоли) застосовуються як розчинники органічних речовин та полімерів.

Задачі

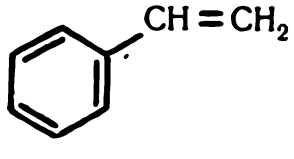
1. Дайте назви таким сполукам:



2. Напишіть рівняння реакцій: а) між етилбензолом і концентрованою сірчаною кислотою; б) окислення *пара*-ксилолу.

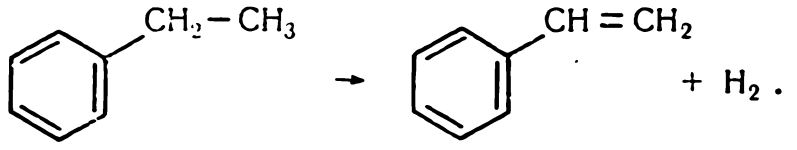
§ 21.3. ДЕЯКІ ІНШІ АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

Стирол. З ароматичних вуглеводнів важливе промислове значення має стирол (вінілбензол). Молекула стиролу містить вініл (радикал етилену), який заміщує атом водню в бензольному ядрі:

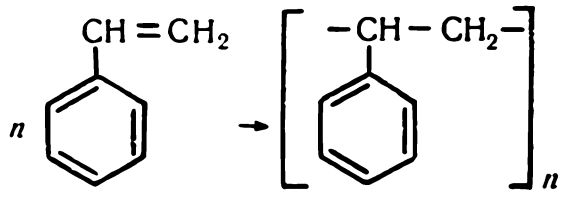


Стирол — рідина з приємним запахом. Температура кипіння 145 °С. У воді розчиняється дуже мало.

Стирол добувають дегідруванням етилбензолу з участю платинових або нікелевих каталізаторів:



Завдяки наявності подвійного зв'язку в бічному ланцюгу стирол дуже легко полімеризується з утворенням полістиролу:

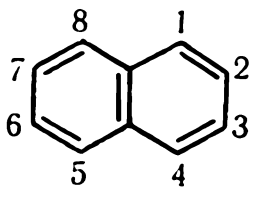


Полістирол — біла тверда речовина. З нього виготовляють електроізоляційні матеріали, різні побутові пластмасові вироби, використовують як декоративний матеріал при обладнанні приладів, машин.

Здійснюючи полімеризацію стиролу в умовах спінення реакційної маси, добувають пінополістирол, або пінопласт. Цей полімер — легка пориста речовина, є хорошим тепло- і звукоізолятором.

Недоліком полістиролу є його мала механічна міцність. Продукт співполімеризації стиролу і бутадієну — ударостійкий полістирол. Цей полімер є важливим конструкційним матеріалом, служить замінником металів і деревини.

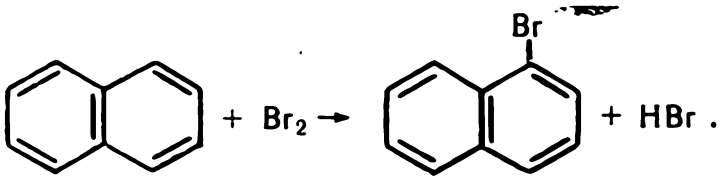
Нафталін. Нафталін — ароматичний вуглеводень складу $C_{10}H_8$ — двох'ядерна ароматична система:



Така система називається конденсованою.

Нафталін — безбарвна кристалічна речовина з температурою плавлення 80,3 °С, дуже мало розчинна у воді.

За хімічними властивостями нафталін подібний до бензолу — вступає в реакцію електрофільного заміщення. При цьому звичайно замісники займають положення 1, наприклад:

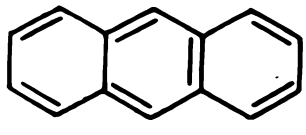


Нафталін — 1-Бромнафталін

Нафталін виділяють з кам'яновугільної смоли або з продуктів переробки нафти.

Застосовується у виробництві інших органічних речовин, барвників, ліків, як засіб для боротьби з шкідливими комахами.

Антрацен. З кам'яновугільної смоли може бути виділений ще один вуглеводень, це конденсована ароматична система — а н т р а ц е н. Його формула $C_{14}H_{10}$, або



Антрацен — жовта кристалічна речовина, нерозчинна у воді. За хімічними властивостями подібний до бензолу і нафталіну. Застосовується у виробництві барвників.

Р о з д і л 22

ПРИРОДНИЙ ГАЗ І НАФТА

§ 22.1. ГОРЮЧІ ГАЗИ

Важливими природними джерелами вуглеводнів є газоподібні речовини — горючі природні гази, попутні гази, гази переробки нафти і кам'яного вугілля.

Склад. П р и р о д н і г а з и заповнюють порожнини, які утворюються в гірських породах під землею. Природний газ — це суміш різних алканів, головним компонентом є метан, об'ємна частка якого може досягати 98 %. Крім метану в природному газі можуть міститися етан, пропан, бутан, пентан. Обов'язковими компонентами природного газу є азот, оксид вуглецю (IV), водяна пара, інертні гази.

П о п у т н і, або н а ф т о в і, г а з и розчинені в нафті. Під час її добування ці гази відділяються. Переважним компонентом цих газів також є метан, проте в них міститься набагато більше, ніж у природних газах, етану, пропану,

бутану. Раніше попутні гази спалювали під час їх виділення. У наш час розроблені методи уловлювання цих газів, які використовують як паливо і сировину хімічної промисловості.

Під час переробки нафти виділяються г а з и н а ф т о п е р е р о б к и. Це суміш вуглеводнів, переважно пропану, бутану і етану. Метан також міститься в газах нафтопереробки, проте в невеликих кількостях.

Під час переробки кам'яного вугілля на кокс виділяється к о к с о в и й г а з, що містить водень, оксиди вуглецю, метан, етилен та інші ненасичені і ароматичні вуглеводні.

У наш час у зв'язку із зменшенням природних запасів газів і нафти все ширше використовуються продукти г а з и ф і к а ц і ї кам'яного вугілля. При здійсненні цього процесу кам'яне вугілля взаємодіє при високих температурах з різними окислювачами: повітрям, водяною парою, оксидом вуглецю (IV). В результаті утворюються різні газоподібні суміші, які крім неорганічних компонентів містять метан та інші вуглеводні.

Застосування. Горючі гази — високоефективне паливо. В деяких країнах до 30 % усієї одержуваної енергії виробляється за рахунок спалювання природного та інших горючих газів. Важливою особливістю газоподібного палива порівняно з рідким і твердим є менше забруднення навколишнього середовища продуктами горіння.

З газів нафтопереробки і попутних газів виділяють рідкі вуглеводні (пентан, гексан тощо), які утворюють г а з о в и й б е н з и н, що використовується як рідке паливо.

Горючі гази є також цінною сировиною хімічної промисловості. Природні і попутні гази, які використовуються в хімічному синтезі, як правило, розділяють на окремі компоненти, кожен з яких переробляють окремо.

Однією з основних галузей застосування метану є добування с и н т е з - г а з у — суміші оксиду вуглецю (II) CO і водню. Синтез-газ утворюється при конверсії метану з водяною парою (див. § 19.2). Синтез-газ застосовують для різних синтезів. Якщо його використовують як джерело водню в синтезі аміаку, то він піддається подальшій конверсії з водяною парою:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2.$$

Розчинний у воді оксид вуглецю (IV) легко відділяється.

З метану природного газу шляхом термічної переробки добувають ацетилен:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2.$$

При нагріванні природного газу з киснем (окислювальний піроліз) можна добути два продукти: ацетилен і синтез-газ.

Етан і пропан, які виділяються з природних і попутних газів і газів нафтопереробки, використовуються для добування етилену, пропілену і продуктів їх полімеризації.

З коксового газу виділяють ароматичні вуглеводні та етилен, який застосовують у виробництві поліетилену.

§ 22.2. НАФТА

Властивості і склад. Нафта — оліїста рідина, колір якої залежно від родовища цієї природної копалини змінюється від світло-коричневого до темно-коричневого. Густина нафти звичайно становить 0,80—0,95 г/см^3. У воді нафта практично не розчиняється.

До складу будь-якої нафти входять алкани (парафіни), циклоалкани (нафтени) і ароматичні вуглеводні. Співвідношення цих сполук різне в нафтах різних родовищ. Крім того, нафта містить різноманітні домішки, масова частка яких може досягати 4—5 %. Найбільш поширені домішки — органічні кислоти, сірководень, сіркоорганічні сполуки. У нафті виявлені в невеликих кількостях сполуки металів (нікелю, магнію, кальцію, ванадію, заліза). Всього до складу нафти входять понад 20 хімічних елементів.

Сира нафта, що добувається, містить багато води, відділивши яку добувають товарну нафту, яка йде на переробку.

Дистиляція, або пряма перегонка нафти. Дистиляція, або перегонка,— метод первинної переробки нафти. До проведення перегонки від нафти відділяють гази — пропан і бутан.

Перегонку нафти здійснюють у ректифікаційній установці, схема якої показана на рис. 22.1. Колона установки — це стальна башта, всередині якої розміщені поперечні тарілки з отворами. Будову ректифікаційної тарілки показано на рис. 22.2. В кубі *1* (див. рис. 22.1) нафта нагрівається до температури близько 350 °С, і пара компо-

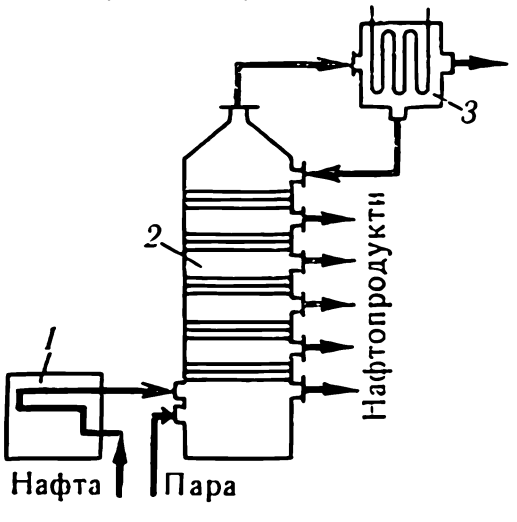


Рис. 22.1. Схема установки для ректифікації нафти:
1 — куб (нагрівна піч); *2* — ректифікаційна колона; *3* — холодильник

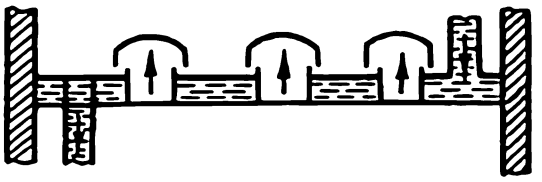


Рис. 22.2. Будова тарілки ректифікаційної колони. Стрілками показано напрямок руху пари і стікання конденсату

нентів нафти з куба надходить в колону *2*. Проходячи крізь отвори в тарілках, пара поступово конденсується. Перш за все конденсуються ті компоненти нафти, які мають найбільшу температуру кипіння. Найбільш легкокипляча фракція нафти — бензин — конденсується в холодильнику *3* і частково повертається в колону, зрощуючи її. Для збільшення ефективності розділення в колону продувають гарячу водяну пару. В міру конденсації пари рідкі продукти (фракції нафти) поступово відбираються з колони. Така установка перегонки нафти є безперервно діючою.

В результаті перегонки нафти виділяються такі основні нафтопродукти: а) бензинова фракція, що містить легкий бензин і лігроїн; б) гасова фракція, що містить гас і газойль; в) мазут, який піддається додатковій перегонці. При дистиляції мазуту утворюються солярові масла, мастила і залишок,— гудрон. Основні фракції нафти і деякі їх властивості наведено в табл. 22.1.

Таблиця 22.1. **Фракції дистиляції нафти**

Фракція	Інтервал температур кипіння компонентів, °С	Число атомів вуглецю у вуглеводнях фракції
Легкий бензин (петролейний ефір)	40—100	4—7
Бензин	80—120	5—9
Лігроїн	120—235	8—12
Гас	200—300	9—16
Газойль	220—450	15—20
Мазут	Понад 300	Понад 17

У найбільших кількостях народному господарству потрібні більш легкі нафтопродукти. Для їх добування різні фракції перегонки нафти піддають додатковій переробці.

§ 22.3. ПЕРЕРОБКА НАФТОПРОДУКТІВ

Найціннішими нафтопродуктами є легкі (бензинові) фракції нафти. Для підвищення виходу бензинових фракцій і поліпшення їх якості більш тяжкі нафтопродукти піддають додатковій переробці. Найважливіші способи переробки нафтопродуктів — крекінг, піроліз, риформінг.

Крекінг. Крекінг — це розкладання вуглеводнів нафти на більш легкі. Під час крекінгу відбуваються, наприклад, такі процеси:

$$\underset{\text{Додекан}}{C_{12}H_{26}} \rightarrow \underset{\text{Гексан}}{C_6H_{14}} + \underset{\text{Гексен}}{C_6H_{12}}; \qquad \underset{\text{Октан}}{C_8H_{18}} \rightarrow \underset{\text{Бутан}}{C_4H_{10}} + \underset{\text{Бутен}}{C_4H_8}.$$

Як видно, під час крекінгу поряд з алканами утворюються алкени.

Застосовують термічний і каталітичний крекінг.

Термічний крекінг здійснюють при високій температурі, звичайно 450—600 °С, і підвищеному тиску (2—7 МПа). Процес термічного крекінгу розробив російський інженер В. Г. Шухов у 1891 р.

Термічним крекінгом добувають автомобільний бензин, технічний вуглець, газоподібні вуглеводні.

Каталітичний крекінг проводять при більш низькому тиску при наявності каталізаторів. Звичайно як каталізатор використовують суміш оксиду алюмінію, оксиду кремнію (IV), оксиду заліза (III), оксиду кальцію. Температура під час каталітичного крекінгу становить 450—525 °С.

Процес каталітичного крекінгу відбувається з вищою швидкістю, ніж термічного. При цьому вуглеводні не тільки розщеплюються, а й піддаються ізомеризації: утворюються вуглеводні з розгалуженими вуглецевими ланцюгами.

В результаті каталітичного крекінгу утворюються цінні продукти: вуглеводневий горючий газ (основні компоненти — пропан і бутан), бензин, газойль.

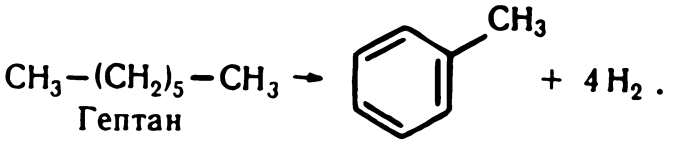
Піроліз. При температурах 700—1000 °С проводять піроліз (термічне розкладання) нафтопродуктів, в результаті якого добувають переважно легкі алкени (етилен, пропілен тощо) і ароматичні вуглеводні. Під час піролізу можливий перебіг таких реакцій:

$$CH_3—CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2;$$

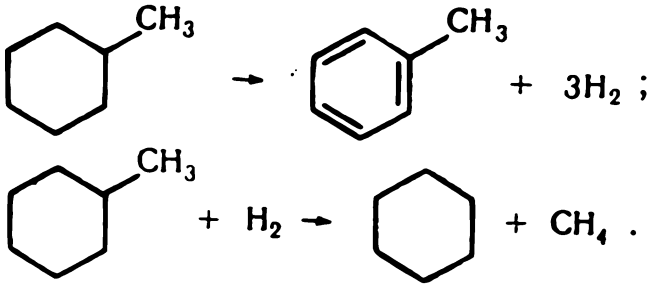
$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3 \rightarrow CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH_3 + CH_4.$$

Каталітичний риформінг — це процес збагачення бензинових фракцій нафти ароматичними та іншими циклічними вуглеводнями. Його здійснюють при наявності каталізаторів з платини або платини і ренію.

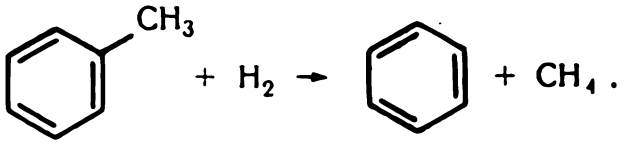
Під час каталітичного риформінгу бензинів з алканів утворюються ароматичні сполуки, наприклад:



Циклоалкани перетворюються на ароматичні сполуки, піддаються гідруванню, ізомеризації, наприклад:



Ароматичні вуглеводні втрачають під час риформінгу бічні замісники, наприклад:



Продукти риформінгу нафтопродуктів використовують для добування паливного бензину.

§ 22.4. НАЙВАЖЛИВІШІ НАФТОПРОДУКТИ

Паливні нафтопродукти. Найважливішим паливним нафтопродуктом є бензин. Паливний бензин — це суміш насичених, ненасичених, ароматичних вуглеводнів. Число вуглецевих атомів у вуглеводнях паливного бензину становить від 4 до 12. Бензин добувають, змішуючи окремі фракції первинної переробки нафти (бензинова, лігроїнова) з продуктами крекінгу і риформінгу. Використовується як паливо для двигунів внутрішнього згоряння в автомобілях і літаках.

Важливою характеристикою бензину є о к т а н о в е ч и с л о, яке характеризує стійкість проти детонації

(вибуху) палива під час займання від іскри. Октанове число ізооктану прийняте за 100, *н*-гептану — за 0. Звичайно октанове число автобензинів дорівнює 66—98, авіабензинів — 91—100.

Реактивне паливо використовується у сучасних літальних апаратах. Це продукти легких фракцій прямої перегонки нафти.

Дизельне паливо — це суміш гасу, газойлю з добавкою продуктів каталітичного крекінгу. Це паливо використовується в дизельних двигунах.

Котельне паливо, що використовується як паливо промислових печей і котельних установок,— це суміш мазуту, залишку при крекінгу, кам'яновугільних смол та інших речовин.

Зріджені гази — пропан і бутан, які виділяють при переробці нафти, використовують як паливо в побуті.

Розчинники. Багато нафтопродуктів є хорошими розчинниками, переважно органічних сполук. Так, легкий бензин — петролейний ефір — добре розчиняє жири і смоли. Його використовують для вилучення цих речовин методом екстракції.

Бензин і гас застосовуються як розчинники лаків, фарб і клеїв. Використовуючи як розчинник гас, добувають полімер полівінілхлорид.

Як розчинники використовують також ароматичні вуглеводні, які добувають під час піролізу і каталітичного риформінгу нафти (бензол, толуол, ксилоли).

Масла та інші нафтопродукти. Мастила (індустріальні, приладові, моторні тощо) — рідкі речовини, призначені для змазування тертьових частин механізмів. На основі рідких нафтових масел добувають також пластичні тверді мастила.

Бітум — рідкі й тверді речовини чорного кольору, містять високомолекулярні вуглеводні нафти, масла, смоли, органічні кислоти. Їх використовують у виробництві асфальту, будівельних матеріалів (руберойду, толю), електроізоляторів, лаків.

Парафін — тверда речовина; це суміш нормальних алканів з числом вуглецевих атомів від 18 до 35. Застосовується для просочування деревини та паперу, для виготовлення свічок, твердих мастил, синтетичних мийних засобів.

Церезин — суміш твердих алканів, переважно нормальних ізомерів, з числом вуглецевих атомів від 36 до 55. Застосовується як електроізоляційний матеріал, для добування вазеліну, кремів, твердих мастил.

Г а с — рідкий продукт перегонки нафти, що містить вуглеводні з 9—16 атомами вуглецю. Застосовується в освітлювальних приладах.

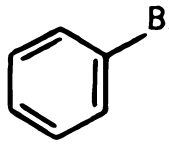
Багато нафтопродуктів є цінною сировиною нафтохімічного синтезу. Це важлива галузь нафтохімічної промисловості. На основі нафтопродуктів і природних газів виробляють такі сполуки: аміак, етилен, пропілен, бутадієн-1,3, дихлоретан, вінілхлорид, бензол, толуол, ксилоли, етилбензол, стирол, спирти та багато інших речовин.

Р о з д і л 23

ГАЛОГЕНОПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ

Галогенопохідні вуглеводнів — це продукти заміщення одного або кількох атомів водню в молекулах вуглеводнів на атоми фтору, хлору, брому або йоду. Галогенопохідні можна добути для вуглеводнів різних типів: насичених, ненасичених, ароматичних.

Залежно від того, який галоген входить до складу сполуки, розрізняють фтор-, хлор-, бром- і йодпохідні. Існують сполуки, що містять в одній молекулі різні галогени. Приклади:



C_2H_5F; $CH_2=CHCl$; ; C_3H_7I; CCl_2F_2.

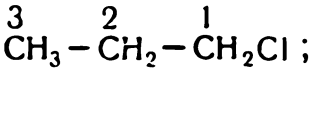
Фторетан Хлоретилен Бромбензол Йодпропан Дифтордихлорметан

Молекули галогенопохідних можуть містити різну кількість атомів галогену. У зв'язку з цим розрізняють моногалогенопохідні (C_6H_5Cl), дигалогенопохідні ($CH_2Cl—CH_2Cl$), тригалогенопохідні ($CHCl_3$), тетрагалогенопохідні ($CHCl_2—CHCl_2$) і т. д.

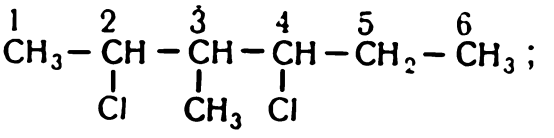
§ 23.1. НОМЕНКЛАТУРА ТА ІЗОМЕРІЯ ГАЛОГЕНОПОХІДНИХ

Номенклатура. За замісниковою номенклатурою IUPAK назви галогенопохідних складають так, як і назви відповідних вуглеводнів, але при цьому поряд із замісниками, що утворюють бічні ланцюги, зазначають також галогени (фтор-, хлор-, бром-, йод-), їх положення і число атомів у молекулі. Всі вуглеводневі радикали і галогени

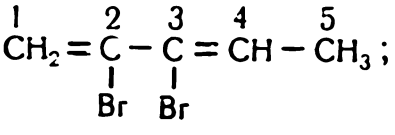
записують на початку назви в алфавітному порядку. Приклади:



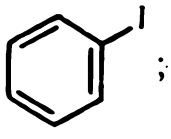
1-Хлорпропан



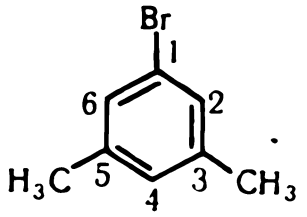
3-Метил-2,4-дихлоргексан



2,3-Дибромпентадієн-1,3



Йодбензол

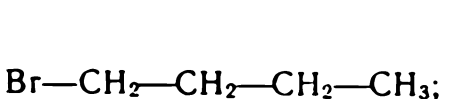


1-Бром-3,5-диметилбензол

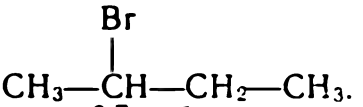
Для багатьох галогенопохідних використовуються тривіальні назви, наприклад CCl_4 — чотирихлористий вуглець.

Ізомерія. Ізомерія галогенопохідних обумовлена не тільки розгалуженістю вуглецевого ланцюга, положенням подвійних і потрійних зв'язків, а й різним положенням галогену в сполуці. Розглянемо ізомерію галогенопохідних вуглеводнів на кількох прикладах.

Бромбутан складу C_4H_9Br може мати чотири ізомери. Дві різні бромпохідні можна добути при нормальному нерозгалуженому вуглецевому ланцюгу:

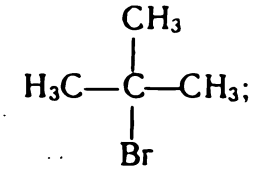


1-Бромбутан

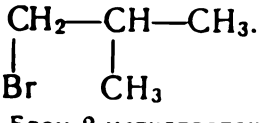


2-Бромбутан

Крім того, можливі два ізомери з трьома атомами вуглецю в головному ланцюгу:

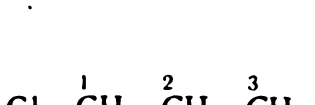


2-Бром-2-метилпропан

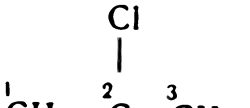


1-Бром-2-метилпропан

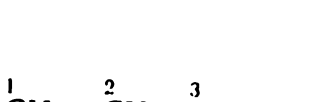
Хлорпропілен складу C_3H_5Cl може мати три ізомери. Незаміщений пропілен $CH_2{=}CH{-}CH_3$ ізомерів не утворює, однак при заміщенні одного атома водню на хлор можливі три положення його в ланцюгу відносно подвійного зв'язку:



1-Хлорпропен

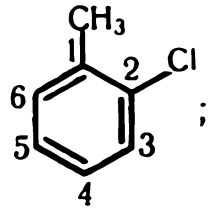


2-Хлорпропен

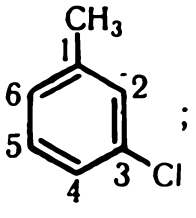


3-Хлорпропен

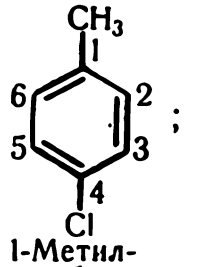
У монохлорпохідних толуолу замісник може знаходитись в *орто-*, *мета-* і *пара*-положеннях до групи CH_3 в бензольному ядрі; крім того, можливий ізомер з замісником в бічному ланцюгу:



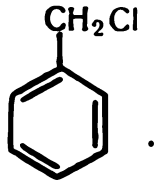
1-Метил-2-хлорбензол



1-Метил-3-хлорбензол



1-Метил-4-хлорбензол



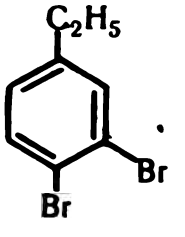
Бензилхлорид

Отже, моногалогенопохідні толуолу існують у формі чотирьох ізомерів.

Задачі

1. Дайте назви таким сполукам:

$CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3$; $CH_2=CH-CH_2Cl$;



2. Скільки ізомерів може мати дихлорбутан? Напишіть структурні формули цих ізомерів і дайте їм назви.

§ 23.2. ВЛАСТИВОСТІ, ДОБУВАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ ГАЛОГЕНОПОХІДНИХ АЛКАНІВ

Властивості. Галогенопохідні мають більш високі температури кипіння, ніж відповідні незаміщені вуглеводні. Тому лише небагато з галогенопохідних вуглеводнів — гази, більшість з них за звичайних умов рідини або тверді речовини. Найменші температури кипіння мають фтор-, а найбільші — йодпохідні.

Для галогенопохідних алканів характерні реакції нуклеофільного заміщення. Зв'язок вуглець — галоген має значну полярність: зміщення електронної густини відбувається до атома галогену. Тому на атомі вуглецю, сполученому з галогеном, є деякий позитивний заряд. Цей атом

легко взаємодіє з різними нуклеофільними частинками, в тому числі з іонами OH^- і молекулами H_2O. У результаті відбувається заміщення галогену на нуклеофільну частинку. Реакції, що відбуваються за таким механізмом, називаються реакціями нуклеофільного заміщення.

1. Гідроліз. Гідроліз галогенопохідних алканів відбувається за механізмом нуклеофільного заміщення. Ця реакція звичайно відбувається при наявності лугу, наприклад:

$$CH_3—CH_2I + H_2O \xrightarrow{KOH} \underset{\text{Етиловий спирт}}{CH_3—CH_2OH} + HI.$$

2. Взаємодія з натрієм і магнієм. Галогенопохідні алканів реагують з металічним натрієм (реакція Вюрца, див. § 19.2), наприклад:

$$2CH_3Cl + 2Na \rightarrow CH_3—CH_3 + 2NaCl.$$

У реакції Вюрца можуть брати участь дві різні галогенопохідні:

$$CH_3Br + C_3H_7Br + 2Na \rightarrow \underset{\text{Бутан}}{C_4H_{10}} + 2NaBr.$$

Однак у цьому випадку утворюються також етан і гексан:

$$2CH_3Br + 2Na \rightarrow C_2H_6 + 2NaBr;$$
$$2C_3H_7Br + 2Na \rightarrow C_6H_{14} + 2NaBr.$$

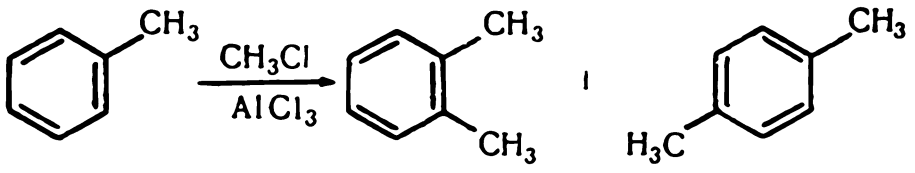
Галогенопохідні алканів реагують також з магнієм, утворюючи магнійорганічні сполуки, які широко використовуються в органічному синтезі, наприклад:

$$C_2H_5Br + Mg \rightarrow C_2H_5MgBr.$$

3. Дегідрогалогенування. Дією на галогенопохідні алканів спиртовим розчином лугу можна добути ненасичені сполуки в результаті відщеплення молекул галогеноводню, наприклад:

$$CH_3—CH_2Cl + KOH \rightarrow CH_2=CH_2 + KCl + H_2O.$$

4. Алкілування. Галогеналкани використовують для введення алкільних замісників (вуглеводневих радикалів) у різні органічні сполуки. В § 21.1 і 21.2 наводились приклади алкілування бензолу та його гомологів. Процес алкілування толуолу відбувається відповідно до такої схеми:



Толуол *орто*-Ксилол *пара*-Ксилол

Добування. Галогенопохідні можна добути прямим галогенуванням алканів. Реакцію хлорування метану на світлі було розглянуто в § 19.3. Цей процес приводить до утворення чотирьох галогенопохідних метану:

$$CH_4 \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{Хлорметан (метилхлорид)}}{CH_3Cl} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{Дихлорметан (метиленхлорид)}}{CH_2Cl_2} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{Трихлорметан (хлороформ)}}{CHCl_3} \xrightarrow{Cl_2}$$

$$\rightarrow \underset{\text{Тетрахлорметан (чотирихлористий вуглець)}}{CCl_4}.$$

Зручним способом добування галогенопохідних алканів є приєднання галогенів і галогеноводнів до ненасичених сполук, наприклад:

$$CH_2{=}CH_2 + HBr \rightarrow \underset{\text{Брометан}}{CH_3{-}CH_2Br};$$

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{1,2-Дихлоретан}}{CH_2Cl{-}CH_2Cl};$$

$$CH{\equiv}CH + 2Br_2 \rightarrow \underset{\text{1,1,2,2-Тетраброметан}}{CHBr_2{-}CHBr_2}.$$

Галогенопохідні можна також добути, використовуючи спирти. Цей спосіб розглянуто при викладенні властивостей спиртів у § 24.2.

Застосування. Багато галогенопохідних алканів використовуються в промисловому органічному синтезі як алкілуючі агенти. Рідкі галогенопохідні алканів є хорошими розчинниками. Найважливіші з них дихлорметан CH_2Cl_2, хлороформ $CHCl_3$, тетрахлорид вуглецю CCl_4, 1,2-дихлоретан $CH_2Cl{-}CH_2Cl$.

Задачі

Назвіть сполуки *X* і *Y* та напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

а) Етилен → Хлоретан → Етилен → 1,2-Дихлоретан;

б) Етилен → *X* → *Y* → 1,1-Дихлоретан.

Зазначте умови перебігу реакцій.

§ 23.3. ВІНІЛХЛОРИД. ПОЛІВІНІЛХЛОРИД

Вінілхлорид (хлоретан) $CH_2{=}CHCl$ — технічно важлива галогенопохідна етилену. За звичайних умов вінілхлорид — це безбарвний газ, який переходить у рідкий стан при температурі —13,4 °С.

У промисловості вінілхлорид добувають двома методами: гідрохлоруванням ацетилену та окислювальним хлоруванням етилену. За першим методом ацетилен приєднує хлороводень при наявності каталізатора — солей ртуті (II):

$$CH{\equiv}CH + HCl \xrightarrow{HgCl_2} CH_2{=}CHCl.$$

За другим методом на етилен одночасно діють хлором і киснем. При цьому відбуваються такі процеси: приєднання хлору до етилену з утворенням 1,2-дихлоретану, розкладання цього продукту з виділенням хлороводню і окислення хлороводню киснем:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl;$$
$$CH_2Cl{-}CH_2Cl \rightarrow CH_2{=}CHCl + HCl;$$
$$2HCl + O_2 \rightarrow Cl_2 + H_2O.$$

Сумарне рівняння реакції окислювального хлорування записують так:

$$4CH_2{=}CH_2 + 2Cl_2 + O_2 \rightarrow 4CH_2{=}CHCl + 2H_2O.$$

Важливою особливістю вінілхлориду є його здатність полімеризуватися з утворенням полівінілхлориду:

$$n CH_2{=}CHCl \rightarrow (-CH_2-CHCl-)_n.$$

Полівінілхлорид — це білий твердий матеріал, який має високу міцність, хімічну стійкість і термостійкість. Його застосовують як конструкційний матеріал для виготовлення труб, деталей хімічної апаратури, електроізоляторів.

Пластмасу на основі полівінілхлориду можна зробити м'якою, добавляючи в неї *пластифікатори*. Пластичний полівінілхлорид — *пластикат* йде на виготовлення плівки, клейонок, штучної шкіри.

З полівінілхлориду добувають синтетичне волокно — *хлорин*. Тканини з хлорину мають високу хімічну стійкість і є електроізоляторами.

Задача

Назвіть речовини *X* і *Y*. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

Метан → *X* → *Y* → Полівінілхлорид.

§ 23.4. ФТОРПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ І ПОЛІМЕРИ НА ЇХ ОСНОВІ

Фторовмісні органічні сполуки знаходять широке застосування, тому їх виробництво постійно зростає. Найважливіші методи добування фторпохідних вуглеводнів такі.

1. Фторування вуглеводнів молекулярним фтором F_2 і деякими фторидами металів (AgF_2, CoF_3). Фтор дуже активний у реакціях, тому його звичайно розбавляють газоподібним азотом. Під час фторування, як правило, всі атоми водню в органічній речовині заміщуються на фтор, наприклад:

$$H_3C—CH_3 + 6F_2 \rightarrow \underset{\text{Гексафторетан}}{F_3C—CF_3} + 6HF.$$

2. Заміщення на фтор галогенів у молекулах галогенопохідних з допомогою фтороводню:

$$CHCl_3 + 3HF \rightarrow \underset{\text{Трифторметан}}{CHF_3} + 3HCl.$$

3. Приєднання фтороводню або фтору до ненасичених сполук:

$$HC{\equiv}CH + HF \rightarrow \underset{\text{Вінілфторид}}{H_2C{=}CHF}.$$

З фторпохідних вуглеводнів велике практичне значення мають фреони; це фторпохідні метану і етану. Ряд фреонів добувають з тетрахлорметану:

$$CCl_4 \xrightarrow{HF} \underset{\text{Фреон-11}}{CCl_3F} \xrightarrow{HF} \underset{\text{Фреон-12}}{CCl_2F_2} \xrightarrow{HF} \underset{\text{Фреон-13}}{CClF_3}.$$

Фреони використовують як холодоагенти в холодильниках.

Фторпохідні ненасичених сполук застосовують для добування різноманітних полімерів.

Тетрафторетилен $F_2C{=}CF_2$ добувають під час нагрівання дифторхлорметану:

$$2CHClF_2 \rightarrow CF_2{=}CF_2 + 2HCl.$$

Під час полімеризації тетрафторетилену утворюється

політетрафторетилен, технічні назви якого т е ф л о н, або ф т о р о п л а с т-4:

$$n CF_2{=}CF_2 \rightarrow (-CF_2-CF_2-)_n.$$

Політетрафторетилен має виключно високу хімічну стійкість. З тефлону виготовляють труби, підшипники, різні деталі хімічної апаратури.

Застосовують і інші полімери на основі фторорганічних сполук, наприклад:

$(-CClF-CF_2-)_n$; Політрифторхлоретилен (фторопласт-3)

$(-CH_2-CHF-)_n$; Полівінілфторид

$(-CH_2-CF_2-)_n$. Полівініліденфторид

Технічно цінні властивості мають співполімери фторалкенів з алкенами. Співполімер тетрафторетилену з етиленом використовується для електроізоляції дроту, добування хімічно стійких виробів (труб, плівок).

Р о з д і л 24

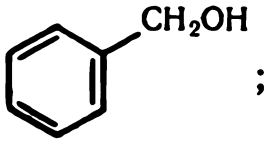
СПИРТИ. ФЕНОЛИ. ПРОСТІ ЕФІРИ

Спирти і феноли — органічні речовини, молекули яких містять гідроксильні групи —ОН, сполучені з вуглеводневими радикалами. Загальна назва спиртів і фенолів — г і д р о к с и л ь н і с п о л у к и.

Відмінність спиртів і фенолів полягає в тому, що у фенолах гідроксильні групи сполучені безпосередньо з бензольним ядром. Приклади спиртів і фенолів:

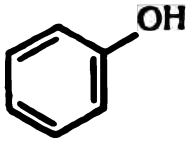
Спирти:

CH_3-CH_2OH;

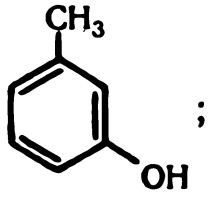


; $HOCH_2-CH(OH)-CH_2OH$;

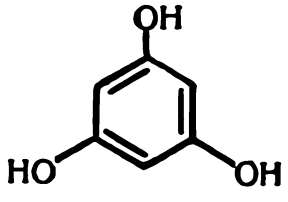
Феноли:



;

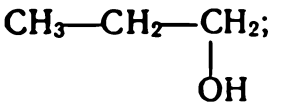


;

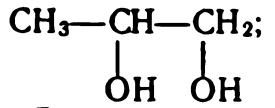


.

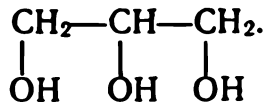
Залежно від числа гідроксильних груп, що містяться в молекулі, розрізняють одноатомні, двохатомні, трьохатомні спирти і феноли:



Одноатомний спирт

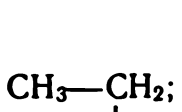


Двохатомний спирт

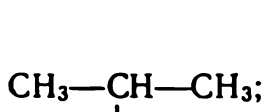


Трьохатомний спирт

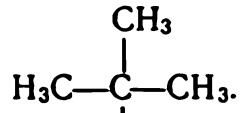
Спирти поділяють також на п е р в и н н і, в яких гідроксильна група сполучена з первинним вуглецевим атомом, в т о р и н н і — група —ОН приєднана до вторинного атома вуглецю і т р е т и н н і — група —ОН знаходиться біля третинного вуглецю. Приклади таких спиртів:



Первинний спирт



Вторинний спирт

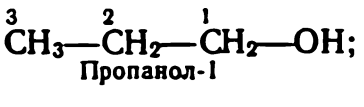


Третинний спирт

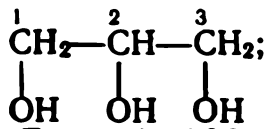
До простих ефірів належать сполуки, в яких атом кисню сполучений з двома вуглецевими радикалами, наприклад $CH_3—O—C_2H_5$.

§ 24.1. НОМЕНКЛАТУРА ТА ІЗОМЕРІЯ ГІДРОКСИЛЬНИХ СПОЛУК

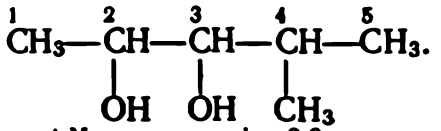
Номенклатура. За міжнародною номенклатурою назви спиртів утворюють від назв відповідних алканів з додаванням закінчення **-ол.** Після закінчення зазначають номер вуглецевого атома, біля якого знаходиться гідроксильна група. Нумерацію вуглецевих атомів починають з того кінця ланцюга, до якого ближче розташована гідроксильна група. У назви двохатомних та інших багатоатомних спиртів перед закінченням *-ол* додають префікс **ди- (ді-), три-** і т. д. залежно від кількості груп, а потім зазначають положення всіх груп. Приклади:



Пропанол-1



Пропантріол-1,2,3

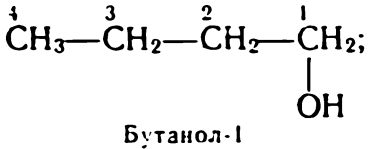


4-Метилпентандіол-2,3

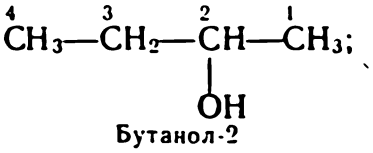
Для деяких спиртів поширені назви за раціональною номенклатурою. Ці назви утворюють з назви радикала і слова «спирт», наприклад: CH_3OH — метиловий спирт,

C_2H_5OH — етиловий спирт, $(CH_3)_2CHOH$ — ізопропіловий спирт.

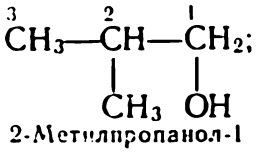
Ізомерія. Ізомерія спиртів пов'язана як з розгалуженням вуглецевого ланцюга, так і з різним положенням гідроксильної групи. Наприклад, бутанол C_4H_9OH може мати такі ізомери:



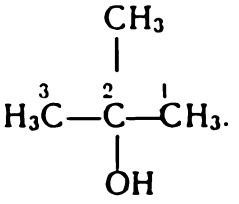
Бутанол-1



Бутанол-2



2-Метилпропанол-1

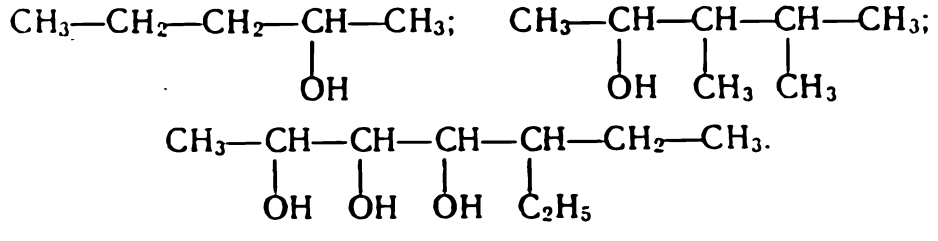


2-Метилпропанол-2

Наведені ізомери різняться властивостями, наприклад температурами кипіння, які дорівнюють 117,3 °С (бутанол-1), 99,5 °С (бутанол-2), 108,4 °С (2-метилпропанол-1), 82,5 °С (2-метилпропанол-2).

Задачі

1. Дайте назви таким спиртам:



2. Скільки ізомерів має пентанол? Наведіть структурні формули цих ізомерів.

§ 24.2. НАСИЧЕНІ ОДНОАТОМНІ СПИРТИ

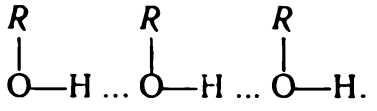
До насичених одноатомних спиртів належать аліфатичні спирти, молекули яких містять одну гідроксильну групу, сполучену з алкільним радикалом.

Гомологічний ряд. Члени гомологічного ряду насичених одноатомних спиртів мають загальну формулу $C_nH_{2n+1}OH$, де $n = 1, 2, 3, 4$ .... Першими членами цього ряду є CH_3OH — метанол, C_2H_5OH — етанол, C_3H_7OH — пропанол, C_4H_9OH — бутанол.

Властивості. За звичайних умов насичені одноатомні спирти з нормальною будовою ланцюга, що містять від

1 до 11 атомів вуглецю,— це безбарвні рідини. Зі збільшенням молекулярної маси спиртів їх розчинність у воді зменшується: метанол, етанол і пропанол змішуються з водою в будь-яких співвідношеннях, бутанол та інші рідкі за звичайних умов спирти розчиняються у воді мало, а вищі спирти практично не розчиняються у воді.

Спирти мають досить високі температури кипіння. Це пов'язано з асоціацією їх молекул, яка відбувається так само, як і асоціація молекул води (див. § 6.3), за рахунок утворення водневих зв'язків між молекулами ROH (R — вуглеводневий радикал):



Хімічні властивості спиртів обумовлені переважно наявністю гідроксильної групи в молекулі.

1. Взаємодія з лужними металами. Під дією лужних металів на спирти утворюються алкоголяти:

$$2C_2H_5—OH + 2Na \rightarrow \underset{\text{Етилат натрію}}{2C_2H_5—ONa} + H_2.$$

Ця реакція відбувається з розривом зв'язку O—H у гідроксильній групі.

2. Взаємодія з галогеноводнями та іншими галогеновмісними речовинами. Під дією галогеноводнів або хлоридів фосфору PCl_5, PCl_3 на насичені одноатомні спирти відбувається заміщення групи OH у спиртах на галоген, наприклад:

$$C_2H_5OH + HBr \rightarrow C_2H_5Br + H_2O.$$

Ця реакція за участю гідроксильної групи відбувається з розривом зв'язку C—O.

3. Дегідратація. При наявності фосфорної або концентрованої сірчаної кислоти при нагріванні від спиртів відщеплюється вода і утворюються ненасичені вуглеводні, наприклад:

$$CH_3—CH(OH)—CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3—CH=CH_2 + H_2O.$$

4. Взаємодія з кисневмісними кислотами. Спирти реагують з кислотами, утворюючи складні ефіри, які розглянуто в § 27.1. Наприклад, під час взаємодії метанолу з азотною кислотою утворюється складний ефір азотної кислоти — метилнітрат:

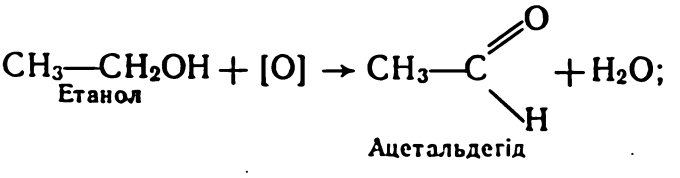
$$CH_3OH + HNO_3 \rightarrow CH_3—O—NO_2 + H_2O.$$

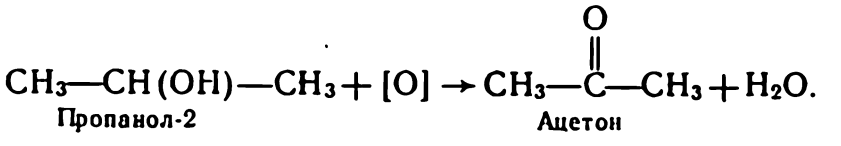
Складні ефіри утворюються також при взаємодії спиртів з органічними кислотами.

5. Окислення. Під час спалювання спиртів (окислення киснем повітря) утворюються оксид вуглецю (IV) і вода:

$$2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O.$$

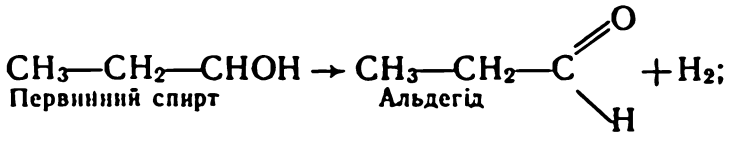
При каталітичному окисленні киснем повітря, окисленні перманганатом калію, дихроматом калію при наявності сірчаної кислоти утворюються альдегіди і кетони (ці сполуки розглянуто в розд. 25), наприклад:

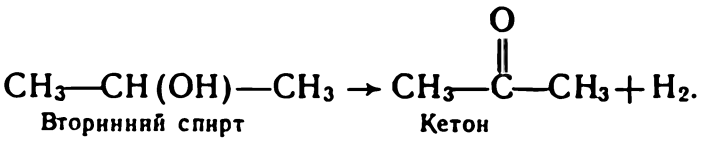




Третинні спирти більш стійкі до окислення. Тільки під дією сильних окислювачів вони можуть окислюватися з розщепленням вуглецевого ланцюга.

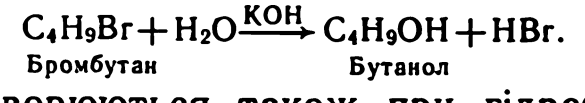
6. Дегідрування. Під час каталітичного дегідрування первинних спиртів утворюються альдегіди, вторинних спиртів — кетони:



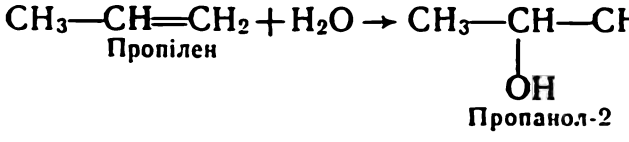


Каталізатором дегідрування спиртів звичайно є мідь (температура 300 °С).

Добування. Насичені спирти можна добути гідролізом галогенопохідних відповідних алканів водним розчином лугу, наприклад:



Спирти утворюються також при гідратації алкенів:



Спирти можна добути відновленням інших кисневмісних сполук — альдегідів і кетонів.

Інші методи добування спиртів розглянуто при вивченні окремих представників гомологічного ряду.

Метанол. Метанол, або метиловий спирт, CH_3OH — безбарвна рідина з характерним запахом спиртів. *Дуже отруйний.*

Найважливіший промисловий метод добування метанолу грунтується на використанні синтез-газу (суміш CO з H_2), який добувають конверсією метану з водяною парою. Для добування метанолу синтез-газ пропускають над каталізатором (сумішшю оксидів міді, цинку і алюмінію) при температурі 200—300 °С і тиску 6—8 МПа:

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH.$$

Старий метод промислового добування метанолу полягає в сухій перегонці деревини, внаслідок чого спирт дістав назву деревного.

Метанол — важливий продукт хімічної промисловості. У великих кількостях його переробляють на формальдегід. З нього добувають і інші органічні речовини, наприклад ефіри кислот. Метанол використовують у промисловому органічному синтезі як метилуючий агент (для введення метильної групи в різні сполуки).

Метанол застосовують як розчинник у лакофарбовій промисловості, як компонент пального для автомобілів (добавка метанолу до бензину підвищує октанове число пального).

Етанол. Етанол, або етиловий спирт, C_2H_5OH — безбарвна рідина з характерним запахом. Тривіальна назва етанолу — винний спирт.

Основним промисловим методом добування етанолу є каталітична гідратація етилену. Реакція відбувається над каталізатором на основі фосфорної кислоти при температурі 260—300 °С і тиску 7—8 МПа:

$$C_2H_4 + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4} C_2H_5OH.$$

Етанол утворюється під час бродіння продуктів, що містять крохмаль і цукристі речовини (зерна, фруктів, овочів). Бродіння — складний процес. Сумарну реакцію, яка відбувається під час бродіння поширеної цукристої речовини — глюкози $C_6H_{12}O_6$, можна виразити рівнянням:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2.$$

Недоліком цього методу добування спирту є використання харчової сировини.

Як сировину для добування етанолу можна використати деревину, що містить целюлозу. Під час гідролізу целюлози утворюється глюкоза, зброджуванням якої добувають етанол.

Етанол є одним з великотоннажних продуктів промислового органічного синтезу. Він застосовується у виробництві оцтової кислоти, бутадієну-1,3, ефірів. Як розчинник етанол застосовують у лакофарбовій промисловості. У великих кількостях його використовують у виробництві ліків і в харчовій промисловості. З технічною метою часто застосовують денатурований спирт — етанол з домішкою речовин, шкідливих для організму.

Задачі

1. Під час взаємодії бутанолу-1 з надлишком металічного натрію виділився водень, який за нормальних умов займає об'єм 2,8 л. Визначте кількість речовини C_4H_9OH, яка вступила в реакцію. *Відповідь:* 0,25 моль.

2. Назвіть речовини *X* і *Y* і напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

а) Пропанол-1 → *X* → Пропанол-2;

б) Етанол → *Y* → 1,2-Дихлоретан.

Зазначте умови перебігу реакцій.

3. Для добування метанолу використали оксид вуглецю (II) об'ємом 2 $м^3$ і водень об'ємом 5 $м^3$ (об'єми виміряні за нормальних умов). Добуто 2,04 кг спирту. Визначте вихід продукту. *Відповідь:* 71,4 %.

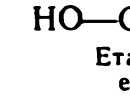
§ 24.3. НАСИЧЕНІ БАГАТОАТОМНІ СПИРТИ

Багатоатомні спирти містять у молекулі кілька гідроксильних груп.

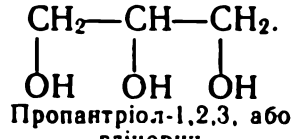
Двохатомні спирти називають діолами, або гліколями. Назви двохатомних спиртів за міжнародною номенклатурою складають з назви відповідного алкану з додаванням закінчення **-діол** і цифр, які означають положення гідроксильної групи в ланцюгу.

Трьохатомні спирти називають тріолами, або гліцеринами. Їх назви будують аналогічно до назв двохатомних спиртів, але з додаванням закінчення **-тріол.**

Найпростіші представники двох- і трьохатомних спиртів:



Етандіол-1,2, або етиленгліколь



Пропантріол-1,2,3, або гліцерин

Властивості. Хімічні властивості багатоатомних спиртів багато в чому подібні до властивостей одноатомних спиртів. При цьому в реакціях може брати участь як одна, так і дві і більше гідроксильних груп. Нижче розглядаються властивості багатоатомних спиртів на прикладі етиленгліколю і гліцерину. Це безбарвні в'язкі сиропоподібні рідини, солодкуваті на смак, добре розчиняються у воді.

1. Взаємодія з лужними металами. Лужні метали витісняють водень з гідроксильних груп з утворенням гліколятів або гліцератів:

$$2CH_2OH—CH_2OH + 2Na \rightarrow \underset{\text{Моногліколят натрію}}{2CH_2OH—CH_2ONa} + H_2;$$

$$CH_2OH—CH_2OH + 2Na \rightarrow \underset{\text{Дигліколят натрію}}{CH_2ONa—CH_2ONa} + H_2.$$

Аналогічно реагує з лужними металами гліцерин, при цьому можуть утворюватись моно-, ди- і тригліцерати.

2. Взаємодія з галогеноводнями. Багатоатомні спирти реагують з галогеноводнями (HCl, HBr, HI) з утворенням галогенозаміщених спиртів або галогенопохідних алканів:

$$CH_2OH—CH_2OH + HBr \rightarrow \underset{\text{2-Брометанол}}{CH_2OH—CH_2Br} + H_2O,$$

$$\text{або } CH_2OH—CH_2OH + 2HBr \rightarrow \underset{\text{1,2-Диброметан}}{CH_2Br—CH_2Br} + 2H_2O.$$

3. Взаємодія з кислотами. З кислотами багатоатомні спирти утворюють складні ефіри, наприклад:

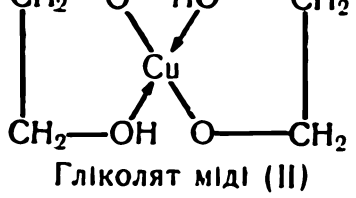
$$\underset{\text{Гліцерин}}{CH_2OH—CHOH—CH_2OH} + 3HNO_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{Нітрогліцерин}}{CH_2ONO_2—CHONO_2—CH_2ONO_2} + 3H_2O.$$

Складні ефіри гліцерину з органічними кислотами називають жирами.

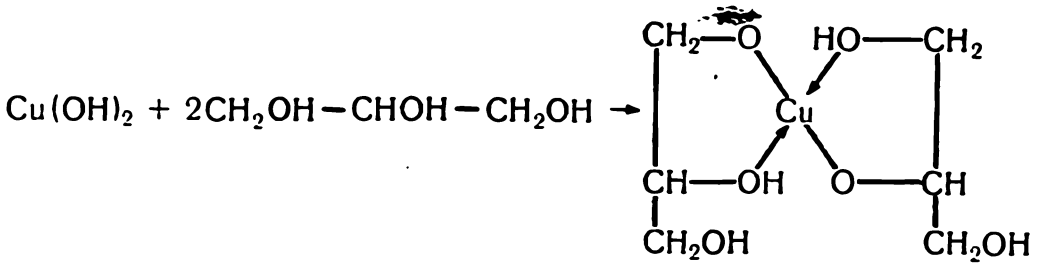
4. Взаємодія з гідроксидом міді (II). Ця реакція характерна тільки для багатоатомних спиртів. Осад гідроксиду міді (II) розчиняється в етиленгліколі та гліцерині з утворенням розчину яскраво-синього кольору:

$$Cu(OH)_2 + 2CH_2OH-CH_2OH \rightarrow$$



$$+ 2H_2O;$$

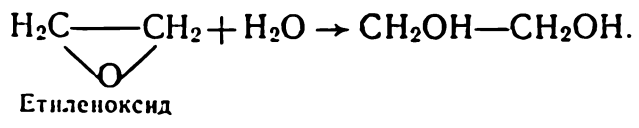
Гліколят міді (II)



Гліцерат міді (II)

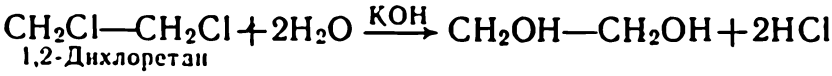
У записаних формулах гліколяту і гліцерату міді (II) стрілками показані донорно-акцепторні зв'язки (мідь — акцептор). Сполуки такого типу належать до комплексних.

Добування і застосування етиленгліколю і гліцерину. Етиленгліколь добувають у промисловості гідратацією (приєднання води) етиленоксиду:



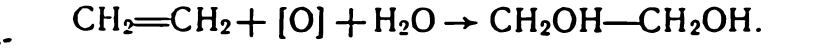
Етиленоксид

Як і одноатомні спирти, етиленгліколь можна добути гідролізом галогенопохідних алканів водним розчином лугів. Для цієї реакції необхідні 1,2-дигалогенопохідні етану:



1,2-Дихлоретан

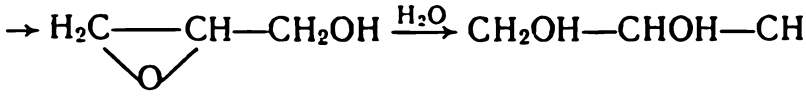
Етиленгліколь утворюється під час пропускання етилену крізь розчин перманганату калію, при цьому відбуваються окислення і гідратація етилену:



Гліцерин добувають синтетично з пропілену за такою схемою:

Пропілен

Аліловий спирт



Гліцерин входить до складу природних сполук — жирів рослинного і тваринного походження — і може бути виділений з них.

Етиленгліколь і гліцерин використовуються в промисловому органічному синтезі.

Гліцерин застосовують для виробництва мастил, як зм'якшувач шкіри і тканин, у парфюмерній, фармацевтичній і харчовій промисловості.

Водні розчини етиленгліколю і гліцерину замерзають при низьких температурах, тому їх використовують як а н т и ф р и з и — рідини з низькою температурою замерзання, які застосовуються для охолодження двигунів внутрішнього згоряння.

Задачі

1. У трьох пробірках знаходяться рідини: *н*-пропанол, 1-хлорбутан і гліцерин. За допомогою яких реакцій можна розрізнити ці речовини? Напишіть рівняння цих реакцій.

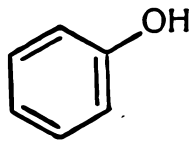
2. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

$$\text{Етилен} \xrightarrow{+Br_2} X \xrightarrow{+NaOH,\ H_2O} Y \xrightarrow{+HI\ (\text{надлишок})} Z.$$

Назвіть речовини *X*, *Y* і *Z*.

§ 24.4. ФЕНОЛИ

Ф е н о л и — це гідроксильні сполуки, в яких гідроксильна група сполучена безпосередньо з атомом вуглецю бензольного ядра. Найпростішим представником фенолів є гідроксибензол, або фенол, який має одну гідроксильну групу в бензольному ядрі:



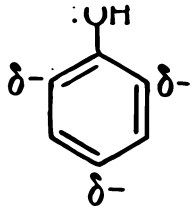
або C_6H_5-OH .

За кількістю гідроксильних груп розрізняють одноатомні, двохатомні та трьохатомні феноли. Двохатомні феноли мають три ізомери — *орто-*, *мета-* і *пара-*, що розрізняються розміщенням гідроксильних груп одна відносно одної.

Фенол. Фенол — це безбарвна кристалічна речовина з характерним запахом, температура плавлення становить 40,9 °С. На повітрі фенол частково окислюється, внаслідок чого набуває рожевого забарвлення. При потраплянні на шкіру викликає подразнення. Тривіальна назва фенолу — к а р б о л о в а к и с л о т а.

У хімічному відношенні фенол виявляє ряд особливих властивостей, що пояснюється впливом бензольного ядра на рухливість атома водню гідроксильної групи.

Якщо в молекулі бензолу електронна густина рівномірно розподілена по ароматичному ядру, то в молекулі фенолу під впливом електронної пари атома кисню відбувається збільшення електронної густини в положеннях 2, 4, 6 (*орто-* і *пара*-положеннях відносно групи — ОН):



Внаслідок зміщення електронної густини в напрямку від атома кисню до вуглецевих атомів ароматичного ядра рухливість атома водню гідроксильної групи збільшується. Цей атом здатний до відщеплення у вигляді протона H^+.

Нижче розглядаються найважливіші хімічні властивості фенолу.

1. Взаємодія з лужними металами. Лужні метали реагують з фенолом з утворенням фенолятів і водню:

$$2C_6H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_6H_5ONa + H_2.$$

Феноляти є солями слабкої кислоти — фенолу. Вони розкладаються з утворенням фенолу під час пропускання крізь їх розчини оксиду вуглецю (IV) і оксиду сірки (IV), наприклад:

$$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3.$$

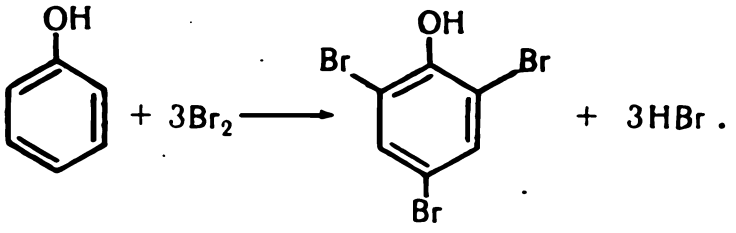
2. Взаємодія з лугами. Як слабка кислота фенол вступає до реакції нейтралізації з лугами, утворюючи феноляти:

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O.$$

3. Взаємодія з галогенопохідними алканів приводить до утворення простих ефірів, наприклад:

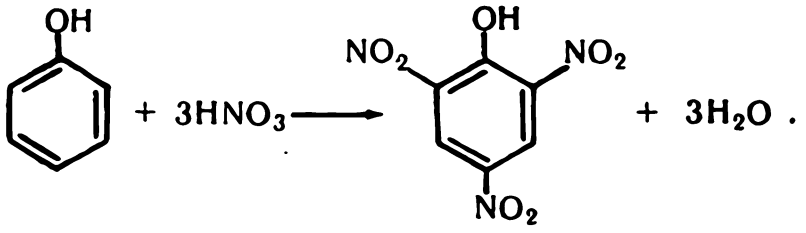
$$C_6H_5OH + C_2H_5I \xrightarrow{KOH} C_6H_5—O—C_2H_5 + HI.$$

4. Реакція заміщення в бензольному ядрі. Ці реакції, як правило, відбуваються за механізмом електрофільного заміщення. Електрофільні частинки займають положення в бензольному ядрі з підвищеною електронною густиною (2, 4 і 6-положення). Так, фенол дуже легко бромується бромною водою:



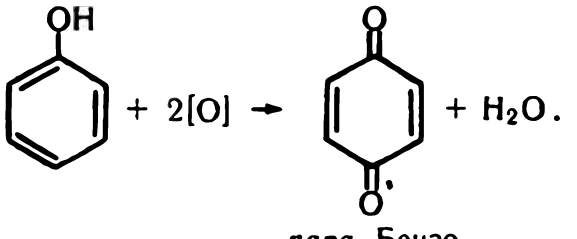
2,4,6-Трибромфенол

Фенол легко нітрується азотною кислотою:



Тринітрофенол
(пікринова кислота)

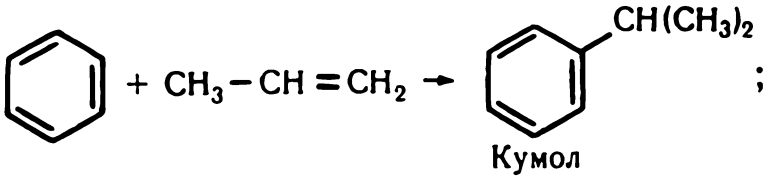
5. Окислення. Фенол досить легко окислюється. При взаємодії дихромату калію з концентрованою сірчаною кислотою утворюється *пара*-бензохінон:



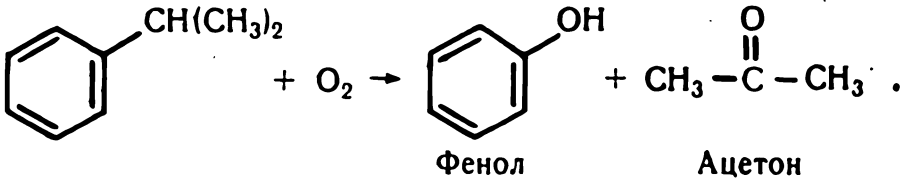
пара- Бензохінон

Існує багато методів добування фенолу.

1. Найважливішим промисловим методом добування фенолу є кумольний метод. Він складається з двох стадій. Спочатку алкілуванням бензолу з допомогою пропілену добувають ізопропілбензол (кумол), який окислюють киснем, при цьому крім фенолу утворюється інший важливий продукт — ацетон:



Кумол



Фенол Ацетон

2. Фенол можна добути гідролізом галогенопохідних бензолу з участю каталізатора при високій температурі, наприклад:

$$\underset{\text{Хлорбензол}}{C_6H_5Cl} + H_2O \xrightarrow{CuCl_2} C_6H_5OH + HCl.$$

3. Фенол добувають також сульфонатним методом, сплавляючи солі бензолсульфокислоти з лугом і розкладаючи фенолят натрію оксидом сірки (IV) у водному розчині:

$$C_6H_5—SO_2ONa + 2NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3;$$
$$2C_6H_5ONa + SO_2 + H_2O \rightarrow 2C_6H_5OH + Na_2SO_3.$$

4. Фенол утворюється при каталітичному окисленні толуолу киснем повітря:

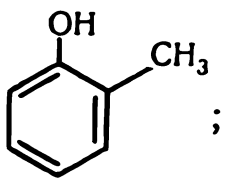
$$2C_6H_5—CH_3 + 3O_2 \rightarrow \underset{\text{Бензойна кислота}}{2C_6H_5—COOH} + 2H_2O;$$

$$2C_6H_5—COOH + O_2 \rightarrow 2C_6H_5OH + 2CO_2.$$

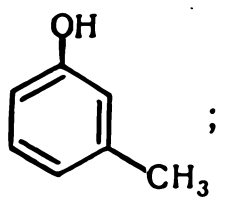
5. У невеликих кількостях фенол виділяють з кам'яновугільної смоли.

Фенол — важливий продукт промислового органічного синтезу. Він застосовується у виробництві барвників, лікарських речовин. Водний розчин фенолу («карболку») використовують як дезинфікуючий засіб. Широке застосування знаходить фенол для добування полімерів і пластмас на їх основі.

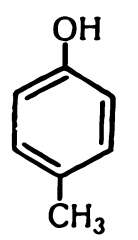
Гомологи фенолу. Найближчими гомологами фенолу є крезоли:



орто-Крезол
(2-метилфенол)



мета-Крезол
(3-метилфенол)

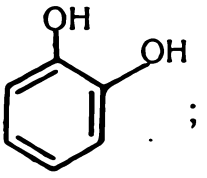


пара-Крезол
(4-метилфенол)

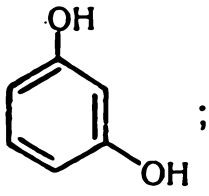
За звичайних умов *мета*-крезол — рідина, а *орто*- і *пара*-крезоли — тверді речовини, всі вони мало розчинні у воді.

За хімічними властивостями крезоли аналогічні фенолу. Крезоли добувають, виділяючи їх суміш з кам'яновугільної смоли. Застосовують їх у виробництві пластмас, барвників і як дезинфікуючі речовини.

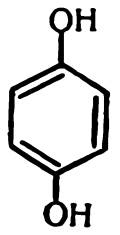
Двохатомні феноли. Найпростішими двохатомними фенолами є:



Пірокатехін (*орто*-дигідроксибензол)



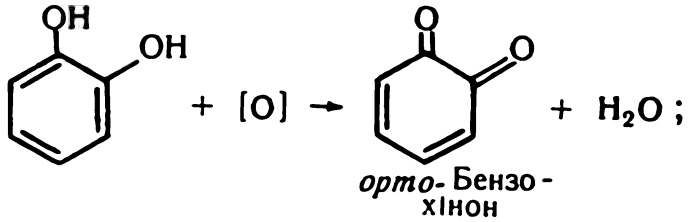
Резорцин (*мета*-дигідроксибензол)



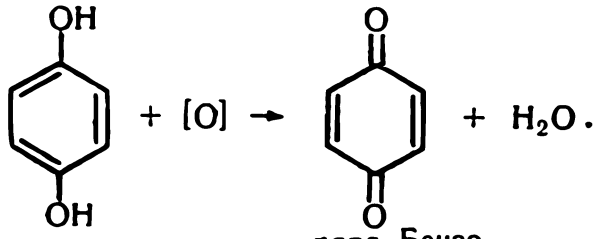
Гідрохінон (*пара*-дигідроксибензол)

Пірокатехін, резорцин і гідрохінон — це розчинні у воді тверді речовини.

Пірокатехін і гідрохінон — сильні відновники; вони легко окислюються до бензохінонів:



орто-Бензохінон

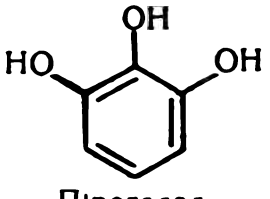


пара-Бензохінон

Резорцин стійкіший проти окислення.

Гідрохінон і пірокатехін завдяки їх здатності відновлювати іони срібла Ag^+ застосовуються у фотографії для проявлення фотоматеріалів.

Пірогалол. Пірогалол є представником трьохатомних фенолів:



Пірогалол (1,2,3-тригідроксибензол)

Це тверда речовина, добре розчинна у воді. Пірогалол — дуже сильний відновник. Він легко окислюється

киснем повітря, тому його часто використовують для очищення газів від слідів кисню. Пірогалол застосовують у виробництві барвників і як проявник у фотографії.

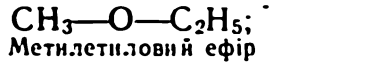
Задачі

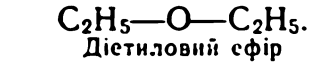
1. Визначте масу феноляту натрію, який можна добути взаємодією 4,7 г фенолу з 4,97 мл розчину з масовою часткою NaOH 35 %. Густина розчину становить 1,38 г/мл. *Відповідь:* 5,8 г.

2. Під час взаємодії 200 г розчину фенолу в бензолі з надлишком бромної води добуто 66,2 г бромпохідної. Визначте масову частку фенолу в розчині. *Відповідь:* 9,4 %.

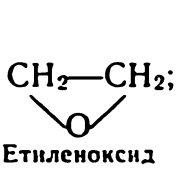
§ 24.5. ПРОСТІ ЕФІРИ

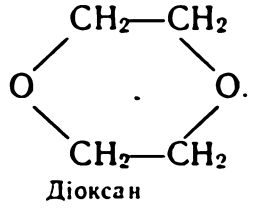
Прості ефіри — органічні сполуки складу $R—O—R'$, де R і R' — однакові або різні вуглеводневі радикали. Назви простих ефірів складаються переважно з назв вуглеводневих радикалів та слова «ефір». Якщо вуглеводневі радикали однакові, то на початку назви ефіру ставлять префікс **ди- (ді-)**. Наприклад:





Прості ефіри можуть мати циклічну будову. До циклічних ефірів належать прості ефіри етиленгліколю:





Прості ефіри утворюються під час нагрівання спиртів з концентрованою сірчаною кислотою. Так, етанол під час нагрівання з сірчаною кислотою при 140—150 °С дає діетиловий ефір:

$$C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5—O—C_2H_5 + H_2O.$$

При вищій температурі утворюється етилен (див. § 24.2).

Під час нагрівання з сірчаною кислотою суміші двох спиртів можливе утворення суміші ефірів. Наприклад, суміш метанолу та етанолу дає такі ефіри: $CH_3—O—CH_3$, $CH_3—O—C_2H_5$ та $C_2H_5—O—C_2H_5$.

Прості ефіри можна також добути взаємодією алкоголятів з галогенопохідними алканів. Наприклад, у реакції бутилату натрію з брометаном утворюється бутилетиловий ефір:

$$C_4H_9ONa + C_2H_5Br \rightarrow C_4H_9{-}O{-}C_2H_5 + NaBr.$$

Прості ефіри значно менш реакційноздатні, ніж спирти. Вони не розкладаються ні водою, ні лугами. Характерною реакцією для них є реакція з концентрованою йодоводневою кислотою:

$$C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + HI \rightarrow C_2H_5I + C_2H_5OH.$$

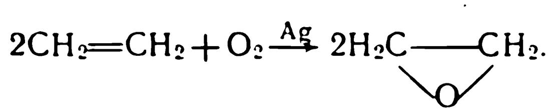
Нижче розглядаються найважливіші представники простих ефірів.

Діетиловий ефір — безбарвна рідина з характерним запахом, температура кипіння становить 35,6 °C. Пожежонебезпечний. Цю речовину називають також сірчаним ефіром завдяки методу його добування: нагрівання спирту з сірчаною кислотою. У промисловості діетиловий ефір добувають з етанолу.

Діетиловий ефір застосовують як розчинник багатьох органічних речовин. Використовують у медицині як наркотичний засіб.

Етиленоксид — простий ефір етиленгліколю. За звичайних умов — це газ з температурою кипіння 10,7 °C. Добре розчиняється у воді. Вибухонебезпечний, *токсичний*.

Етиленоксид можна добути прямим окисленням етилену киснем з участю срібла як каталізатора:

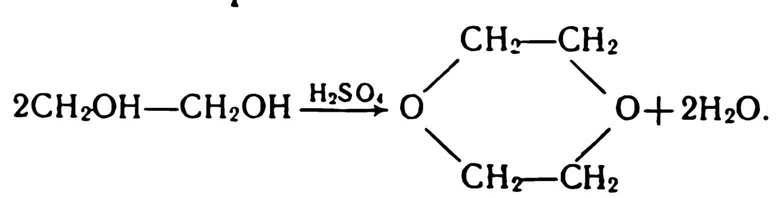


Етиленоксид застосовують у багатьох промислових синтезах: для добування етиленгліколю і різних полімерів.

Діоксан (1,4-діоксан) — це простий ефір етиленгліколю.

Це безбарвна рідина з температурою кипіння 101,3 °C. Легко розчиняється у воді і сам є добрим розчинником.

Діоксан добувають прямою дегідратацією етиленгліколю при наявності сірчаної кислоти:



Діоксан застосовують переважно як розчинник.

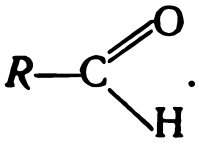
Розділ 25

КАРБОНІЛЬНІ СПОЛУКИ

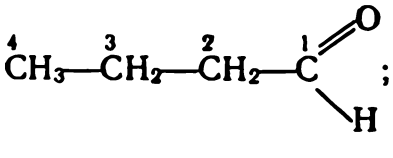
Карбонільні сполуки містять у молекулі карбонільну групу $\diagup C{=}O$. Карбонільні сполуки поділяють на альдегіди і кетони.

§ 25.1. АЛЬДЕГІДИ. НОМЕНКЛАТУРА, ВЛАСТИВОСТІ І ДОБУВАННЯ

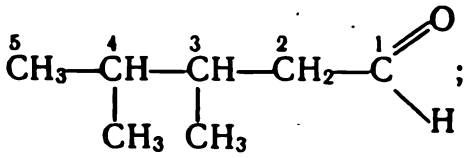
У молекулах альдегідів карбонільна група сполучена з вуглеводневим радикалом і атомом водню (або з двома атомами водню), тобто загальна формула цих сполук



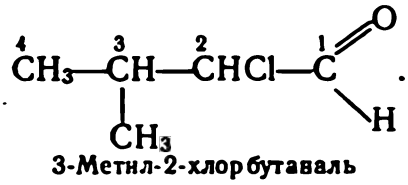
Номенклатура. Назви альдегідів за замісниковою номенклатурою згідно з правилами IUPAK будують з назви відповідного вуглеводню з додаванням закінчення **-аль.** Перед коренем назви записують бічні замісники, зазначаючи їх положення і кількість. Нумерацію атомів вуглецю починають з вуглецевого атома карбонільної групи. Приклади:



Бутаналь



3,4-Диметилпентаналь



3-Метил-2-хлорбутаналь

Для альдегідів широко використовують тривіальні назви, які аналогічні назвам відповідних органічних кислот (вони розглядаються в розд. 26). У табл. 25.1 наведено назви за замісниковою номенклатурою та тривіальні назви деяких насичених альдегідів.

Як видно з табл. 25.1, починаючи з четвертого члена ряду насичених альдегідів, існують ізомери, які різняться розгалуженістю вуглецевого ланцюга.

Таблиця 25.1. **Деякі насичені альдегіди**

Формула	Назва	
	за замісниковою номенклатурою	тривіальна
$HCHO$	Метаналь	Формальдегід, мурашиний альдегід
$CH_3—CHO$	Етаналь	Ацетальдегід, оцтовий альдегід
$CH_3—CH_2—CHO$	Пропаналь	Пропіоновий альдегід
$CH_3—CH_2—CH_2—CHO$	Бутаналь	Масляний альдегід
$CH_3—CH(CH_3)—CHO$	2-Метилпропаналь	Ізомасляний альдегід
$CH_3—(CH_2)_3—CHO$	Пентаналь	Валеріановий альдегід
$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CHO$	3-Метилбутаналь	Ізовалеріановий альдегід
$CH_3—C(CH_3)_2—CHO$	2,2-Диметилпропаналь	Триметилоцтовий альдегід

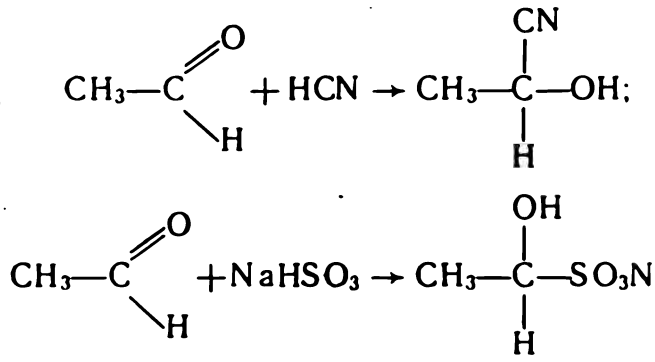
Властивості. Перший член гомологічного ряду насичених альдегідів $HCHO$ — безбарвний газ, кілька наступних альдегідів — рідини. Вищі альдегіди — тверді речовини.

У карбонільній групі зв'язок між атомами кисню і вуглецю сильно полярний: електронна густина зміщена в бік атома кисню $>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$. Для карбонільних сполук характерні реакції нуклеофільного приєднання. В цих реакціях нуклеофільні агенти (негативно заряджені частинки) приєднуються до атома вуглецю карбонільної групи, а електрофільні агенти (позитивно заряджені частинки) приєднуються до атома кисню.

Вплив атома кисню в карбонільних сполуках передається по ланцюгу. Наприклад, у сполуці, що має фрагмент $>\underset{H}{\underset{|}{C}}—\underset{|}{C}=O$, внаслідок зміщення електронної густини до кисню атом водню, сполучений з другим вуглецевим атомом, виявлятиме підвищену рухливість — його легко відірвати або замістити.

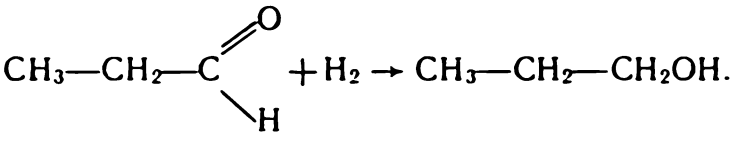
Отже, карбонільна група обумовлює високу реакційну здатність альдегідів.

1. Реакції приєднання. Альдегіди легко приєднують ціановодень HCN і гідросульфіт натрію $NaHSO_3$:

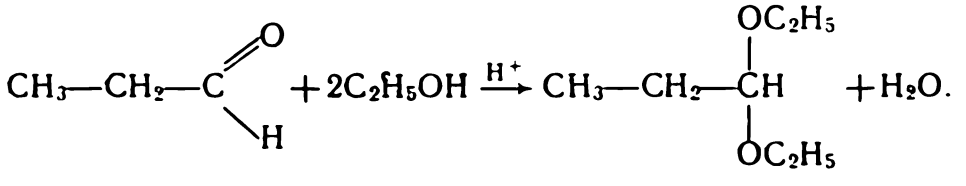


Продукти приєднання $NaHSO_3$ — кристалічні речовини, розчинні у воді. При нагріванні з кислотами вони розпадаються з утворенням вихідного альдегіду. Тому останню реакцію використовують для очистки альдегідів.

При наявності нікелевих або платинових каталізаторів альдегіди приєднують водень і відновлюються до первинних спиртів, наприклад:



Приєднуючи спирти, альдегіди утворюють сполуки, що мають назву ацеталів. Реакція відбувається при наявності кислот:



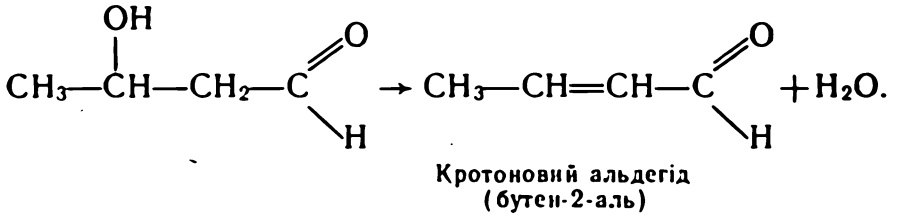
Ацеталі — це прості ефіри двохатомного спирту. Вони легко гідролізуються з утворенням вихідних речовин.

2. Реакції полімеризації і конденсації. Ці реакції характерні для альдегідів і обумовлені реакційною здатністю карбонільної групи. Процеси полімеризації розглядаються далі, при вивченні властивостей формальдегіду і ацетальдегіду.

Дві молекули альдегіду можуть сполучатися одна з одною при наявності лугу з утворенням сполуки з довшим вуглецевим ланцюгом, яка містить альдегідну і гідроксильну групи:

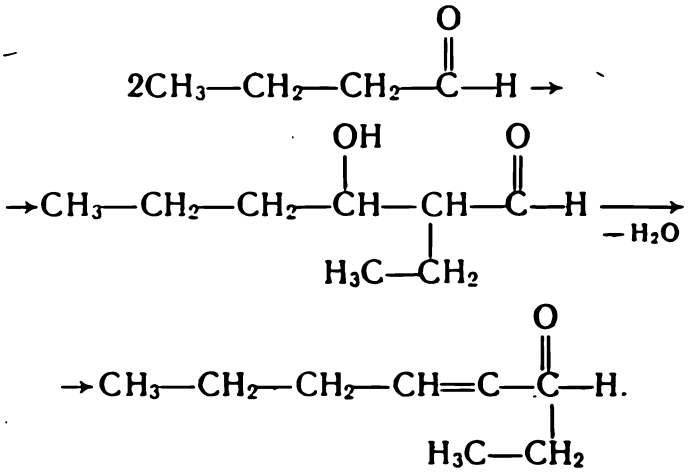
3-Гідроксибутаналь

Таку речовину називають а л ь д о л е м. При відщепленні молекули води від гідроксибутаналю утворюється альдегід, що містить подвійний зв'язок у ланцюгу:

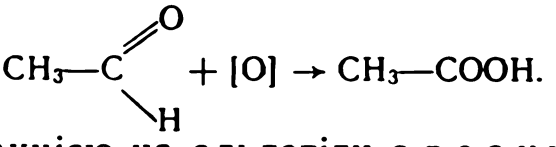


Кротоновий альдегід
(бутен-2-аль)

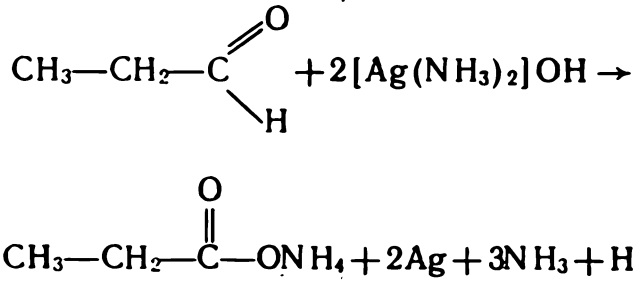
Подібні реакції конденсації альдегідів називаються реакціями а л ь д о л ь н о - к р о т о н о в о ї к о н д е н с а ц і ї. При конденсації інших альдегідів реакція також завжди відбувається з участю другого вуглецевого атома однієї з молекул, наприклад:



3. О к и с л е н н я. Під час окислення альдегідів, яке відбувається дуже легко, утворюються органічні кислоти або їхні солі. Наприклад, під час окислення оцтового альдегіду утворюється оцтова кислота:

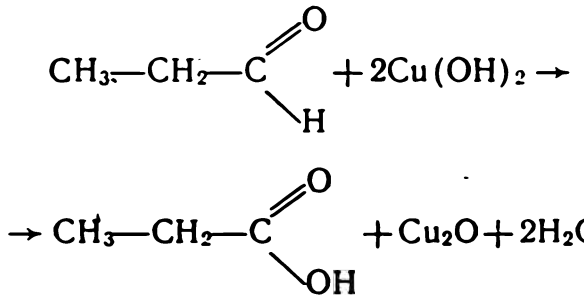


Якісною реакцією на альдегіди є р е а к ц і я с р і б н о г о д з е р к а л а — окислення їх аміачним розчином оксиду срібла при нагріванні:

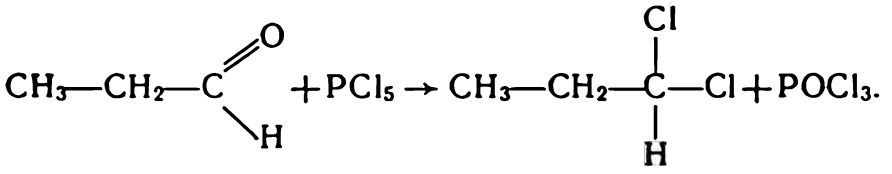


Металічне срібло, яке виділяється, вкриває стінки посудини тонким блискучим шаром.

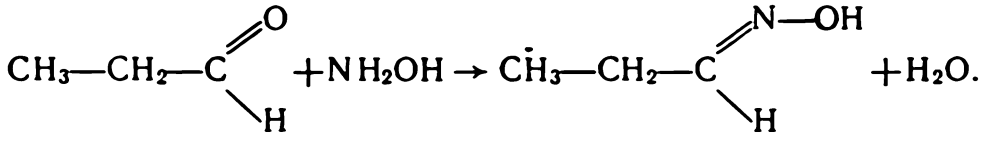
Альдегіди окислюються також гідроксидом міді (II), який відновлюється до червоно-коричневого оксиду міді (I):



4. Заміщення кисню карбонільної групи. Атом кисню в молекулі альдегіду може бути заміщений на галоген під дією галогенідів фосфору PCl_5 або PBr_5, наприклад:

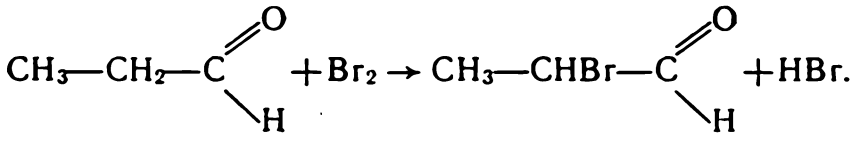


Під дією гідроксиламіну NH_2OH на альдегіди карбонільний кисень заміщується на оксімідну групу =N—OH:

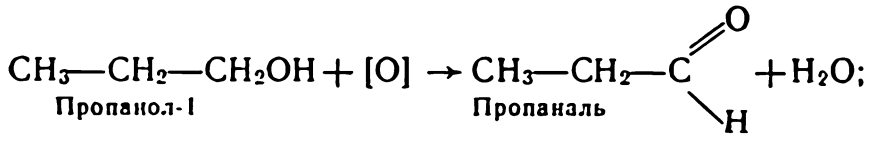


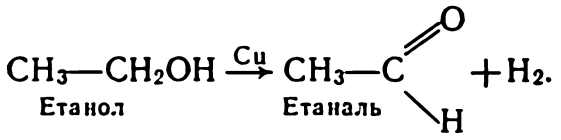
Азотовмісна органічна сполука, що утворюється, належить до оксимів.

5. Взаємодія з галогенами. Як уже зазначалось, атом водню біля другого вуглецевого атома вуглеводневого ланцюга альдегідів має підвищену рухливість. Під час взаємодії альдегідів з хлором чи бромом цей водневий атом легко заміщується на галоген, наприклад:



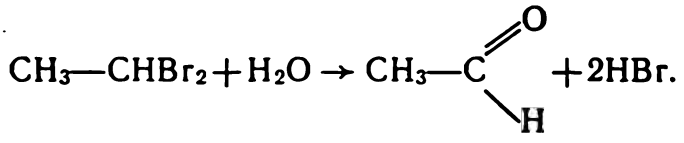
Добування. 1. Альдегіди утворюються під час окислення або каталітичного дегідрування (відщеплення водню) первинних спиртів:



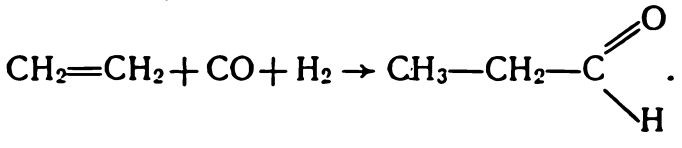


Каталітичне дегідрування спиртів відбувається при наявності металічної міді.

2. Альдегіди можна добути гідролізом дигалогенопохідних алканів, наприклад:



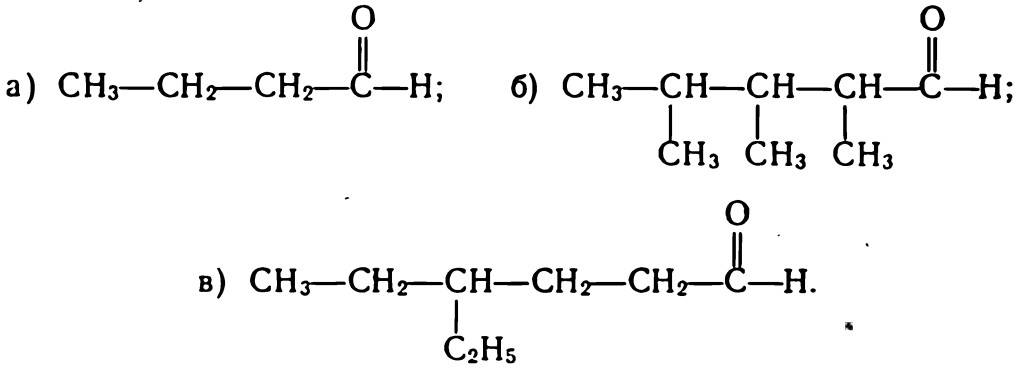
3. Альдегіди утворюються під час взаємодії алкенів з оксидом вуглецю (II) і воднем (оксосинтез):



Оксосинтез відбувається при наявності каталізаторів — комплексних сполук кобальту під тиском 5—10 МПа.

Задачі

1. Дайте назви за замісниковою номенклатурою таким альдегідам:



2. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

Хлоретан → Етанол → Етилен → Пропаналь.

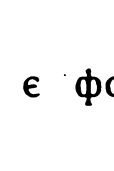
Зазначте умови перебігу реакцій.

3. Під час окислення 13,8 г етанолу надлишком оксиду міді (II) було добуто альдегід, маса якого становила 9,24 г. Визначте вихід продукту реакції. *Відповідь:* 70 %.

4. Напишіть рівняння реакцій альдольно-кротонової конденсації пропаналю, 3-метилбутаналю з хлором, гідросульфітом натрію та аміачним розчином оксиду срібла.

5. Визначте масу срібла, яке буде добуто, якщо до надлишку аміачного розчину оксиду срібла добавити 50 г 11,6 %-го водного розчину пропаналю. *Відповідь:* 21,6 г.

§ 25.2. ФОРМАЛЬДЕГІД, АЦЕТАЛЬДЕГІД, БЕНЗАЛЬДЕГІД

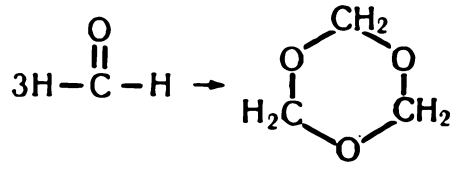
Формальдегід. Першим членом гомологічного ряду насичених альдегідів є формальдегід  . Його називають також метаналем (міжнародна номенклатура) та мурашиним альдегідом.

Формальдегід — це безбарвний газ з характерним різким запахом. Добре розчиняється у воді, утворюючи гідрат $CH_2O \cdot H_2O$. Водний розчин з масовою часткою формальдегіду 30—40 % називається **формаліном**. Формалін є добрим дезинфікуючим та консервуючим засобом.

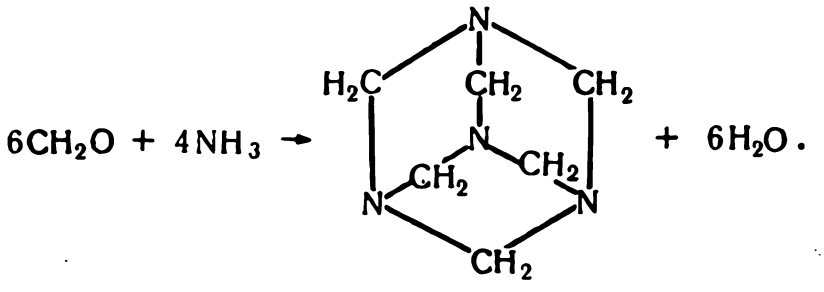
Формальдегід є важливим продуктом хімічної промисловості. Його добувають переважно окисленням метанолу киснем повітря при наявності каталізаторів:

$$2CH_3OH + O_2 \rightarrow 2CH_2O + 2H_2O.$$

Формальдегід виявляє загальні властивості альдегідів. Крім того, має і свої особливості. Так, він може самовільно тримеризуватися (сполучення трьох молекул), утворюючи параформальдегід (триоксиметилен):



Формальдегід взаємодіє з аміаком, утворюючи циклічну сполуку гексаметилентетрамін, або уротропін:



Під дією лугів формальдегід окислюється і відновлюється одночасно, утворюючи метиловий спирт та сіль мурашиної кислоти:

$$2CH_2O + KOH \rightarrow CH_3OH + HCOOK.$$

Формальдегід є сировиною для синтезу ізопрену, з якого добувають штучний каучук (див. § 20.5).

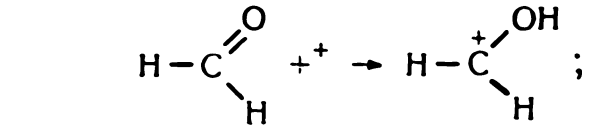
Важлива галузь застосування формальдегіду — виробництво полімерів. Формальдегід полімеризується з утворенням поліформальдегіду, або поліоксиметилену:

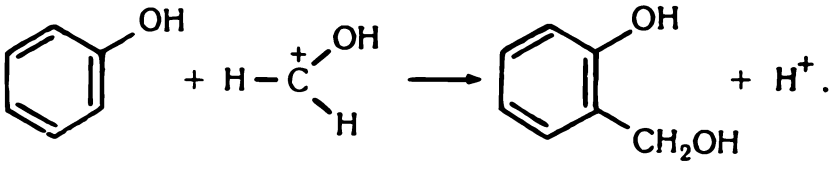
$$n CH_2O \rightarrow (—CH_2—O—)_n.$$

Поліформальдегід належить до гетероланцюгових полімерів, оскільки головний ланцюг його макромолекули містить атоми двох типів: вуглецю та кисню.

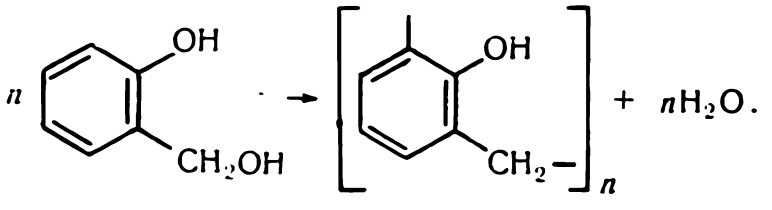
Поліформальдегід — безбарвна кристалічна речовина. Він має механічну міцність, є добрим діелектриком. Його використовують у машинобудуванні для виготовлення різних деталей, для добування міцних синтетичних волокон і плівок.

Фенолоформальдегідні полімери. Формальдегід при наявності кислот реагує з фенолом. Реакція відбувається за такою схемою:





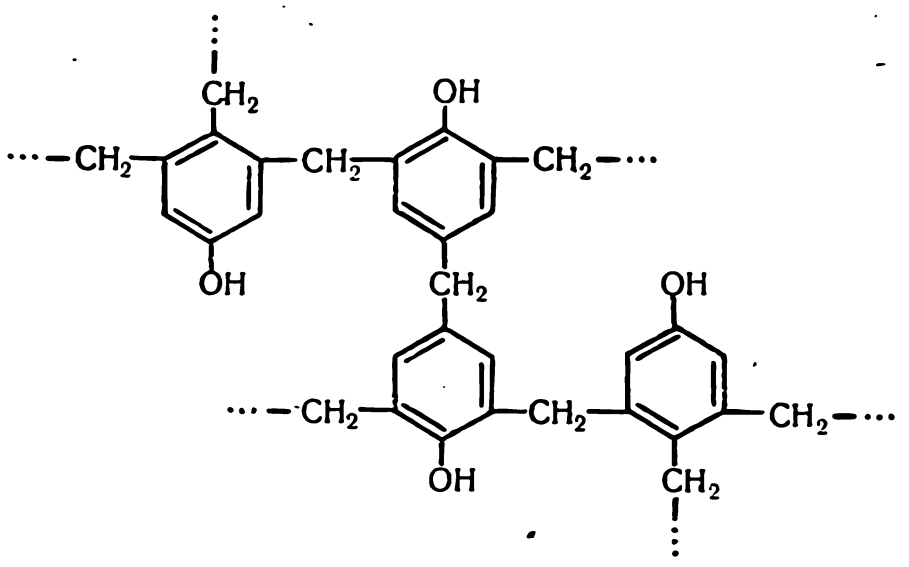
Молекули фенолоспирту, який утворюється, сполучаються між собою з утворенням макромолекул:



Продукт, що утворюється, називається фенолоформальдегідним полімером. Реакції утворення полімерів, які супроводжуються виділенням низькомолекулярного продукту, називаються реакціями поліконденсації.

Під час полімеризації формальдегіду з фенолом, взятим у надлишку, як правило, утворюються лінійні полімери, які називаються новолачною смолою. Ця смола добре розчиняється в органічних розчинниках, використовується для приготування лаків.

Якщо поліконденсація йде при надлишку формальдегіду, то утворюється р е з и т — полімер, що має складну просторову структуру:



Під час добування резиту до реакційної суміші добавляють різні наповнювачі (скловолокно, азбест тощо), які надають полімеру необхідних властивостей. Загальна назва пластмас, які добувають з фенолоформальдегідного полімеру,— ф е н о п л а с т и.

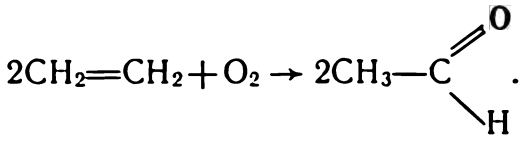
Фенопласти є т е р м о р е а к т и в н и м и полімерами, вони не плавляться при нагріванні. Їх застосовують як конструкційний матеріал. На основі фенопластів добувають легкі пористі матеріали — п і н о п л а с т и.

Ацетальдегід. Ацетальдегід (етаналь, оцтовий альдегід) $CH_3—C(=O)—H$ — це безбарвна рідина з різким запахом. Добре розчиняється у воді.

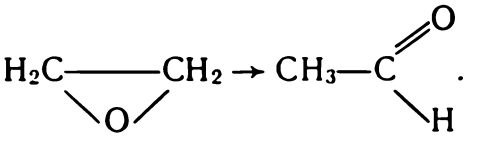
Ацетальдегід у великих кількостях виробляє хімічна промисловість. Основний метод його промислового добування заснований на гідратації ацетилену. Для цього ацетилен з водяною парою пропускають над каталізатором ($HgSO_4$ з сірчаною кислотою). В результаті приєднання води до ацетилену утворюється вініловий спирт з гідроксильною групою біля подвійного зв'язку. Такі сполуки нестійкі, вініловий спирт піддається перегрупуванню в ацетальдегід:

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{H^+} [CH_2{=}CHOH] \rightarrow CH_3—C(=O)—H.$$

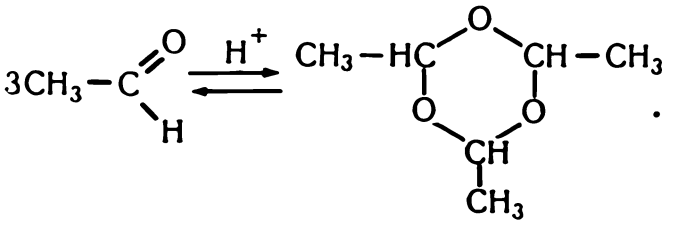
Інший метод добування ацетальдегіду полягає в каталітичному окисленні етилену киснем з участю каталізатора $PdCl_2 + CuCl_2$:



Ацетальдегід добувають також окисленням чи каталітичним дегідруванням етанолу або ізомеризацією (перетворення на ізомер) етиленоксиду:



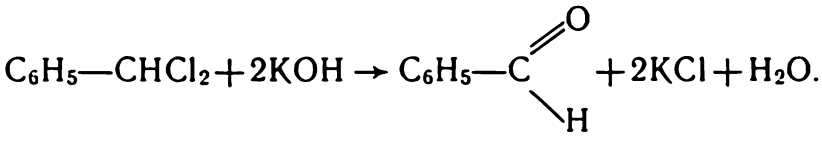
Для ацетальдегіду характерні всі хімічні властивості альдегідів (див. § 25.1). Ацетальдегід може тримеризуватися, утворюючи п а р а л ь д е г і д:



У промисловості основну кількість ацетальдегіду, який виробляють, окислюють до оцтової кислоти. Ацетальдегід використовують і для добування інших органічних продуктів, у тому числі полімерів.

Бензальдегід. Бензальдегід $C_6H_5-C(=O)H$ — це безбарвна рідина з запахом гіркого мигдалю, мало розчинна у воді.

Бензальдегід добувають лужним гідролізом дихлорпохідної толуолу:



Бензальдегід застосовують у виробництві фарб, парфюмерних виробів і в харчовій промисловості.

Задачі

1. Під час взаємодії 13,8 г етанолу з 28 г оксиду міді (II) добуто 9,24 г альдегіду. Визначте вихід продукту реакції. *Відповідь:* 70 %.

2. Яка кількість речовини HCHO міститься в його 30 %-му водному розчині (формаліні) об'ємом 3 л і густиною 1,06 г/мл? *Відповідь:* 31,8 моль.

3. Ацетилен об'ємом 280 мл (за звичайних умов) було використано для добування ацетальдегіду, вихід якого становив 80 %. Яка маса срібла може утворитися при добавлянні всього добутого альдегіду до надлишку аміачного розчину оксиду срібла? *Відповідь:* 1,08 г.

§ 25.3. КЕТОНИ

У молекулах кетонів карбонільна група сполучена з двома однаковими або різними вуглеводневими радикалами $R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R'$. Найпростішим кетоном є ацетон

$$CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3.$$

Номенклатура. Згідно з міжнародною номенклатурою назви кетонів будують з назв відповідного вуглеводню з додаванням закінчення **-он.** У кінці назви ставлять цифру, що зазначає положення в ланцюгу атома вуглецю, з яким сполучений карбонільний кисень. Нумерацію головного ланцюга починають, як завжди, з найбільш розгалуженого кінця вуглецевого ланцюга. Якщо розгалуженість однакова, то нумерують з того кінця ланцюга, до якого ближче розташована карбонільна група. Назви кетонів за раціональною номенклатурою, які також використовуються, будують з назв радикалів, сполучених з карбонільною групою з додаванням слова «кетон». Приклади:

$$\overset{1}{CH_3}—\overset{\overset{O}{\|}}{\overset{2}{C}}—\overset{3}{CH_2}—\overset{4}{CH_2}—\overset{5}{CH_3};$$

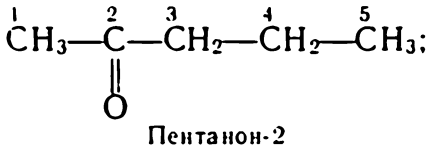
Пентанон-2
(метилпропілкетон)

$$\overset{4}{CH_3}—\overset{\overset{O}{\|}}{\overset{3}{C}}—\overset{\overset{CH_3}{|}}{\overset{2}{CH}}—\overset{1}{CH_3}.$$

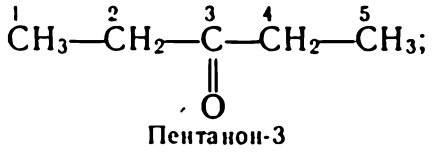
2-Метилбутанон-3
(ізопропілметилкетон)

Для деяких кетонів поширені тривіальні назви, наприклад ацетон.

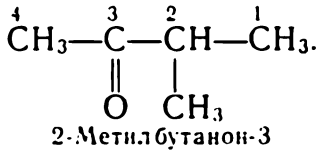
Ізомерія. Ізомерія кетонів обумовлена розгалуженістю вуглецевого ланцюга вуглеводневих радикалів і різним положенням карбонільного кисню. Розглянемо як приклад ізомери кетону $C_5H_{10}O$. Для цього кетону можливі два ізомерних кетони, що містять п'ять вуглецевих атомів у головному ланцюгу і один ізомерний кетон з головним ланцюгом з чотирьох атомів вуглецю:



Пентанон-2



Пентанон-3



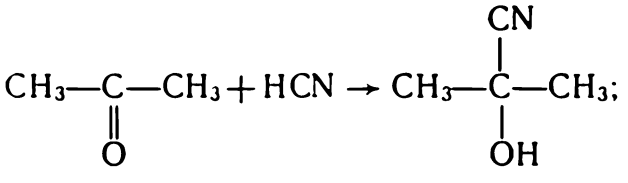
2-Метилбутанон-3

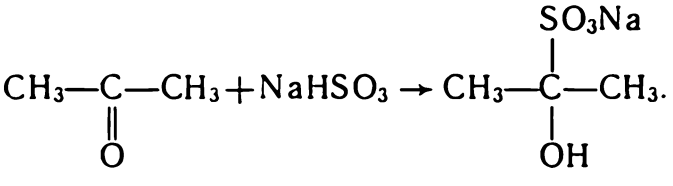
Отже, формулі $C_5H_{10}O$ відповідають три ізомерних кетони.

Властивості. Простіші кетони є безбарвними рідинами, які розчиняються у воді. Вищі кетони — тверді речовини.

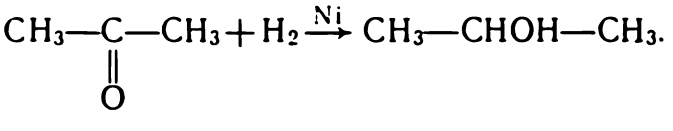
Багато які хімічні властивості, характерні для альдегідів, виявляються і у кетонів.

1. Реакції приєднання. Так само, як і альдегіди, кетони приєднують речовини, що містять нуклеофільні частинки, наприклад ціановодень і гідросульфіт натрію:





Гідрування кетонів при наявності каталізаторів приводить до утворення вторинних спиртів:



На відміну від альдегідів кетони не взаємодіють із спиртами, не вступають у реакції конденсації і полімеризації.

2. Окислення. Кетони окислюються значно важче, ніж альдегіди, і тільки сильними окислювачами. Під час окислення кетонів відбувається розрив (деструкція) вуглецевого ланцюга і утворюється суміш продуктів. Кетони не вступають у реакцію срібного дзеркала.

3. Заміщення кисню карбонільної групи. Так само, як і в альдегідах, атом кисню в молекулі кетону може бути заміщений дією галогенідів фосфору (PCl_5, PBr_5) або гідроксиламіну NH_2OH:

$$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 + PCl_5 \rightarrow CH_3—CCl_2—CH_3 + POCl_3;$$

$$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 + NH_2OH \rightarrow CH_3—\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}—CH_3 + H_2O.$$

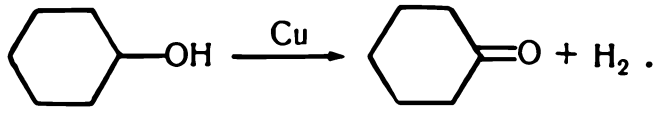
У першій реакції утворюється дигалогенопохідна алкану, в другій — оксим.

4. Взаємодія з галогенами. Як і альдегіди, кетони легко реагують з хлором і бромом. Атом водню, сполучений з одним із атомів вуглецю, сполученим з карбонільною групою, заміщується на галоген:

$$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_2Cl + HCl.$$

Добування. 1. Кетони утворюються під час окислення або каталітичного дегідрування вторинних спиртів, наприклад:

$$CH_3—CHOH—CH_3 + [O] \rightarrow CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 + H_2O;$$



Циклогексанол Циклогексанон

Каталітичне дегідрування проводять з використанням мідних каталізаторів.

2. Як і альдегіди, кетони можна добути гідролізом дигалогенопохідних алканів. Щоб утворився кетон, обидва атоми галогену у вихідній сполуці повинні знаходитись біля одного (не кінцевого) атома вуглецю:

$$CH_3—\underset{}{CCl_2}—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3 + 2HCl.$$

3. Кетони утворюються внаслідок приєднання води до гомологів ацетилену при наявності каталізаторів — солей ртуті (II), наприклад:

$$H_3C—C\equiv C—CH_3 + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3—CH_2—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3.$$

Ацетон. Ацетон (пропанон, диметилкетон) — безбарвна рідина з характерним запахом. Температура кипіння

ацетону 56,2 °С. Добре розчиняється у воді і сам є розчинником органічних сполук.

Ацетон — важливий продукт хімічної промисловості. Його добувають разом з фенолом кумольним методом (див. § 24.4).

Інший промисловий спосіб полягає в гідратації пропілену до утворення спирту з наступним його каталітичним дегідруванням або окисленням:

$$CH_3—CH=CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3—CHOH—CH_3;$$
$$CH_3—CHOH—CH_3 \rightarrow CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3 + H_2.$$

Ацетон застосовують як розчинник. Він також є вихідною речовиною для синтезу багатьох органічних сполук.

Ацетофенон. Ацетофенон (метилфенілкетон) $C_6H_5—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3$ — безбарвна речовина з температурою плавлення 19,6 °С. У воді практично не розчиняється. Має запах черемхи. Застосовується при виготовленні парфюмерних товарів.

Задачі

1. Дайте назви за замісниковою і раціональною номенклатурами таким кетонам:

$$CH_3—CH_2—CH_2—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3;$$

$$CH_3—CH_2—\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}—CH_2—CH_3.$$

2. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

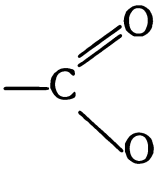
а) Пропін → *X* → Хлорпропанон;

б) Пропанол-2 → *Y*
└→ Ацетон ←┘

Назвіть речовини *X* і *Y*.

Розділ 26

КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

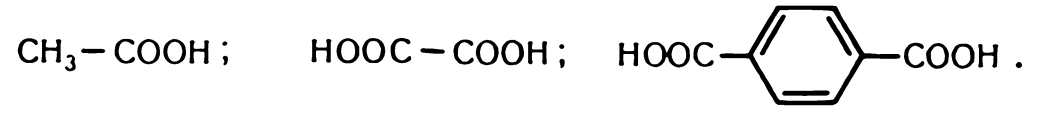
Карбоновими кислотами називаються органічні речовини, до складу яких входить карбоксильна група  , або спрощено —COOH. Карбоксильна група складається із сполучених карбонільної і гідроксильної груп, що визначило її назву.

У карбонових кислотах карбоксильна група сполучена з вуглеводневим радикалом R, тому в загальному вигляді формулу карбонової кислоти можна записати так: R—COOH.

У карбонових кислотах карбоксильна група може сполучатися з різними вуглеводневими радикалами — насиченими, ненасиченими, ароматичними. У зв'язку з цим виділяють насичені, ненасичені та ароматичні карбонові кислоти, наприклад:

Насичена кислота Ненасичена кислота Ароматична кислота

Залежно від числа карбоксильних груп, що містяться в молекулах карбонових кислот, розрізняють одноосновні та двохосновні кислоти, наприклад:



Одноосновна кислота Двохосновні кислоти

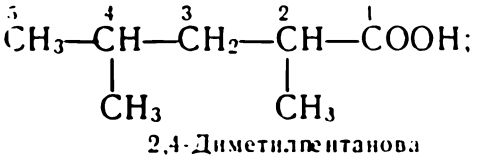
Одноосновні кислоти називають також монокарбоновими, а двохосновні — дикарбоновими кислотами.

§ 26.1. ГОМОЛОГІЧНИЙ РЯД НАСИЧЕНИХ ОДНООСНОВНИХ КИСЛОТ

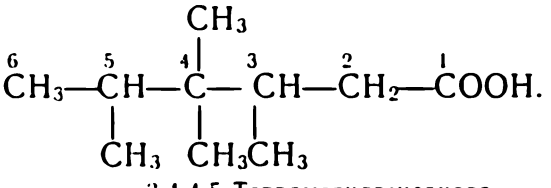
Загальна формула членів гомологічного ряду насичених одноосновних карбонових кислот $C_nH_{2n+1}COOH$, де $n = 0, 1, 2, 3....$

Номенклатура. Назви карбонових кислот за замісниковою номенклатурою будують з назви відповідного алкану з додаванням закінчення **-ова** і слова «кислота».

Якщо вуглецевий ланцюг розгалужений, то на початку назви кислоти записують замісник, зазначаючи його положення в ланцюгу. Нумерацію атомів вуглецю в ланцюгу починають з вуглецю карбоксильної групи. Приклади:



2,4-Диметилпентанова (2,4-диметилвалеріанова) кислота



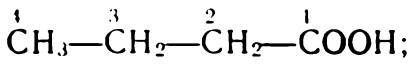
3,4,4,5-Тетраметилгексанова (3,4,4,5-тетраметилкапронова) кислота

Для деяких членів гомологічного ряду насичених карбонових кислот застосовують тривіальні назви. В табл. 26.1 наведено формули деяких насичених одноосновних кислот і їх назви за замісниковою номенклатурою та тривіальні назви.

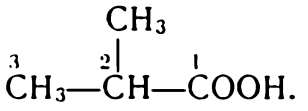
Таблиця 26.1. **Деякі насичені одноосновні кислоти**

Формула	Назва	
	за замісниковою номенклатурою	тривіальна
$HCOOH$	Метанова	Мурашина
CH_3COOH	Етанова	Оцтова
C_2H_5COOH	Пропанова	Пропіонова
C_3H_7COOH	Бутанова	Масляна
C_4H_9COOH	Пентанова	Валеріанова
$C_5H_{11}COOH$	Гексанова	Капронова
$C_6H_{13}COOH$	Гептанова	Енантова
$C_{15}H_{31}COOH$	Пентадеканова	Пальмітинова
$C_{16}H_{33}COOH$	Гексадеканова	Маргаринова
$C_{17}H_{35}COOH$	Гептадеканова	Стеаринова

Ізомери. Починаючи з бутанової кислоти C_3H_7COOH, члени гомологічного ряду насичених одноосновних кислот мають ізомери. Їх ізомерія зумовлена розгалуженістю вуглецевого ланцюга вуглеводневих радикалів. Так, бутанова кислота має такі два ізомери (у дужках дано тривіальну назву):

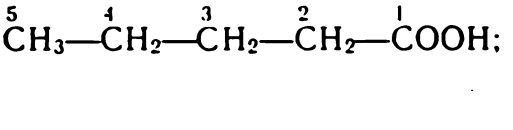


Бутанова (масляна) кислота

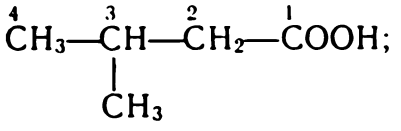


2-Метилпропанова (ізомасляна) кислота

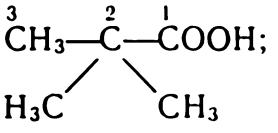
Формулі C_4H_9COOH відповідають чотири ізомерні карбонові кислоти:



Пентанова кислота



3-Метилбутанова кислота

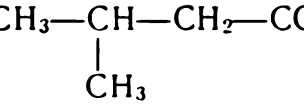


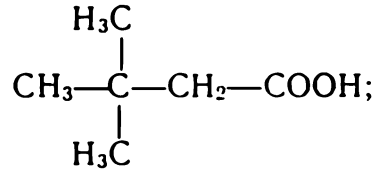
2,2-Диметилпропанова кислота

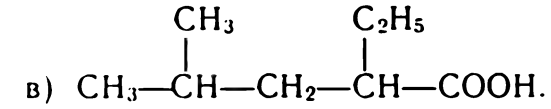
2-Метилбутанова кислота

Задачі

1. Дайте назви таким кислотам за замісниковою номенклатурою:

а) 

б) 

в) 

2. Скільки ізомерних одноосновних карбонових кислот може відповідати формулі $C_6H_{12}O_2$? Напишіть структурні формули цих кислот і дайте їм назви.

§ 26.2. ВЛАСТИВОСТІ І ДОБУВАННЯ НАСИЧЕНИХ ОДНООСНОВНИХ КИСЛОТ

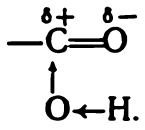
Властивості. Кислоти гомологічного ряду з нормальною будовою від мурашиної до $C_8H_{17}COOH$ (нонанової кислоти) за звичайних умов — безбарвні рідини, що мають різкий запах. Вищі члени ряду, починаючи з $C_9H_{19}COOH$,— тверді речовини. Мурашина, оцтова і пропіонова кислоти добре розчиняються у воді, змішуються з нею в будь-яких співвідношеннях. Інші рідкі кислоти обмежено розчиняються у воді. Тверді кислоти у воді практично нерозчинні.

Особливості хімічних властивостей карбонових кислот зумовлені сильним взаємним впливом карбонільної C═O-і гідроксильної O—H-груп.

У карбоксильній групі зв'язок між вуглецем і карбонільним киснем сильнополярний. Проте позитивний заряд на атомі вуглецю частково зменшується внаслідок притягання електронів атома кисню гідроксильної групи. Тому в карбонових кислотах карбонільний вуглець менш схильний

до взаємодії з нуклеофільними частинками, ніж в альдегідах і кетонах.

З іншого боку, під впливом карбонільної групи підсилюється полярність зв'язку О—Н за рахунок зміщення електронної густини від кисню до атома вуглецю. Всі зазначені особливості карбоксильної групи можна проілюструвати такою схемою:



Розглянутий характер електронної будови карбоксильної групи зумовлює відносну легкість відщеплення атома водню цієї групи. Тому у карбонових кислот добре виявлені кислотні властивості. У безводному стані і особливо у водних розчинах карбонові кислоти дисоціюють на іони:

$$CH_3—CH_2—COOH \rightleftharpoons CH_3—CH_2—COO^- + H^+.$$

Кислотний характер розчинів карбонових кислот можна встановити за допомогою індикаторів. Карбонові кислоти є слабкими електролітами, причому сила карбонових кислот зменшується зі збільшенням молекулярної маси кислоти.

Для насичених одноосновних кислот найбільш характерні реакції, зумовлені кислотними властивостями, а також реакції заміщення гідроксильної групи.

1. Взаємодія з металами. Карбонові кислоти реагують з деякими металами з утворенням солей і водню наприклад:

$$2CH_3COOH + Mg \rightarrow \underset{\text{Ацетат магнію}}{Mg(CH_3COO)_2} + H_2.$$

2. Взаємодія з основними оксидами і основами. Як усі кислоти, карбоксильні сполуки реагують з основними оксидами і основами, наприклад:

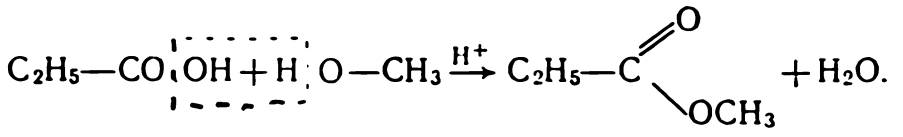
$$2C_2H_5COOH + MgO \rightarrow Mg(C_2H_5COO)_2 + H_2O;$$
$$C_2H_5COOH + KOH \rightarrow C_2H_5COOK + H_2O.$$

З водним розчином аміаку, який виявляє властивості основ, карбонові кислоти також утворюють солі:

$$C_2H_5COOH + NH_3 \rightarrow C_2H_5COONH_4.$$

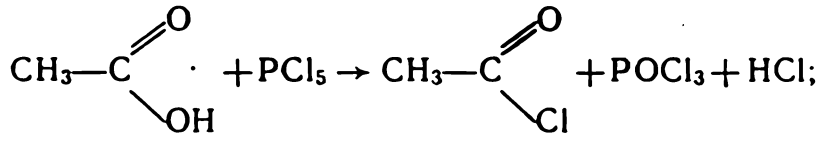
3. Взаємодія зі спиртами. Карбонові кислоти реагують зі спиртами при наявності сильних неорганічних кислот. Від молекули кислоти відщеплюється група ОН,

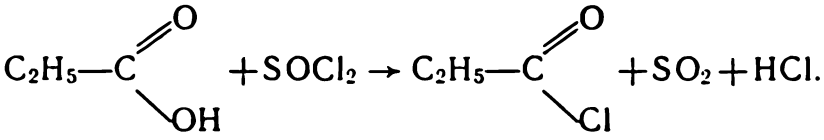
від молекули спирту — атом Н, в результаті утворюються складні ефіри:



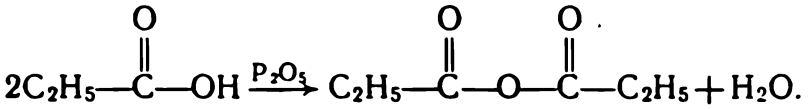
Метилпропіонат

4. Взаємодія з галогенідами фосфору і сірки. Галогеніди фосфору (PCl_5, PCl_3) і сірки ($SOCl_2$) взаємодіють з карбоновими кислотами, утворюючи хлорангідриди кислот, наприклад:



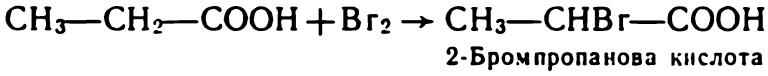


5. Взаємодія з водовідбирними агентами. Під дією сильних водовідбирних речовин, наприклад P_2O_5, на карбонові кислоти утворюються ангідриди кислот:



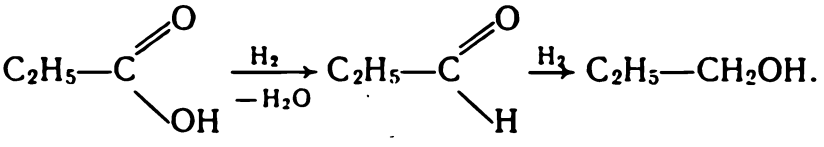
Пропіоновий ангідрид

6. Взаємодія з галогенами. Як і в альдегідах, хлор і бром можуть заміщувати атом водню біля другого вуглецевого атома з утворенням галогенозаміщених кислот, наприклад:



2-Бромпропанова кислота

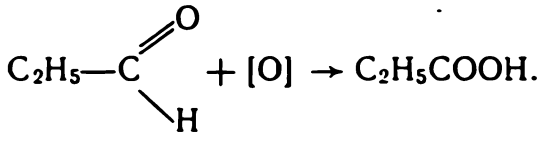
7. Відновлення і каталітичне гідрування. Відновлюючи карбонові кислоти, можна добути альдегіди і первинні спирти, наприклад:



Відновлення кислот відбувається дуже важко.

Добування. Основні методи добування карбонових кислот такі.

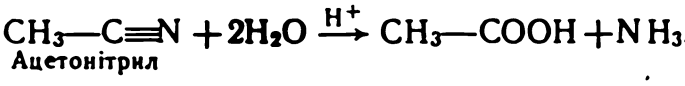
1. Окислення первинних спиртів і альдегідів. Спирти і альдегіди окислюються досить легко, наприклад:



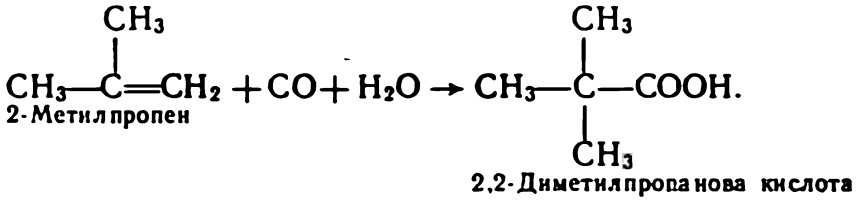
Під час окислення кетонів, вторинних і третинних спиртів у жорстких умовах (сильні окислювачі, нагрівання) відбувається розщеплення вуглецевого ланцюга молекул і утворюється, як правило, суміш карбонових кислот. Наприклад, окислюючи ацетон, можна добути суміш мурашиної і оцтової кислот.

2. Окислення алканів. Суміш нижчих алканів (бутан—октан) окислюється при наявності каталізаторів переважно до оцтової кислоти. Алкани, що містять 9—20 вуглецевих атомів, окислюються до вищих кислот.

3. Гідроліз нітрилів. Нітрили — сполуки типу $R—C{\equiv}N$. Під час нагрівання нітрилів з водою, в яку добавлено неорганічні кислоти, утворюються карбонові кислоти, наприклад:



4. Карбонілування алкенів. Кислоти, починаючи з пропіонової, можна добути приєднанням оксиду вуглецю (II) і води до алкенів. Каталізатором реакції є фосфорна кислота, процес відбувається при температурі 300—350 °С і тиску 20—30 МПа. Приклад:

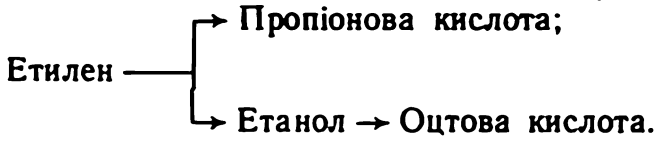


Задачі

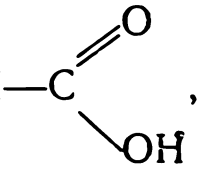
1. Напишіть рівняння реакції дисоціації бутанової кислоти і реакції добування натрієвої солі цієї кислоти.

2. Який об'єм 20 %-го розчину гідроксиду калію густиною 1,2 г/мл потрібен для повної нейтралізації 22,2 г пропіонової кислоти? *Відповідь:* 70 мл.

3. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:



§ 26.3. МУРАШИНА, ОЦТОВА ТА ВИЩІ НАСИЧЕНІ КИСЛОТИ

Мурашина кислота. Перший член гомологічного ряду насичених одноосновних карбонових кислот — мурашина (метанова) кислота  , або HCOOH. Це безбарвна рідина з різким запахом. Температура кипіння мурашиної кислоти становить 100,7 °С.

Мурашина кислота міститься в їдкій речовині, яку виділяють мурашки (цим пояснюється назва кислоти). Вона міститься також у деяких рослинах, наприклад у кропиві. При потраплянні на шкіру викликає опіки.

Мурашина кислота є важливим продуктом хімічної промисловості. Основний метод добування заснований на пропусканні оксиду вуглецю (II) крізь концентрований розчин гідроксиду натрію при температурі ~200°С і тиску 1,2—1,5 МПа. При цьому утворюється форміат натрію (сіль кислоти), який обробляють сірчаною кислотою:

$$NaOH + CO \rightarrow HCOONa;$$

$$2HCOONa + H_2SO_4 \rightarrow 2HCOOH + Na_2SO_4.$$

У молекулі мурашиної кислоти карбоксильна група сполучена не з вуглеводневим радикалом, а з атомом водню. Це надає кислоті ряд властивостей, що відрізняють її від інших карбонових кислот. Наприклад, вона найсильніша з одноосновних насичених карбонових кислот. На відміну від інших кислот гомологічного ряду мурашина кислота може бути відновником. Як і альдегіди, вона вступає в реакцію срібного дзеркала з аміачним розчином оксиду срібла:

$$HCOOH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CO_2 + 2Ag + 4NH_3 + 2H_2O.$$

Мурашина кислота окислюється сірчаною кислотою (концентрованою) до оксиду вуглецю (II).

Мурашину кислоту застосовують у ряді органічних синтезів, у медицині, в текстильній промисловості, як відновник.

Оцтова кислота. Оцтова (етанова) кислота CH_3COOH безбарвна рідина з характерним різким запахом. Температура кипіння 118,1 °С. При температурі 16,75 °С кислота твердне, утворюючи кристали, схожі на лід. Тому безводну оцтову кислоту називають *льодяною оцтовою кислотою*.

Добре розчиняється у воді. Її 70—80 %-й розчин називається оцтовою есенцією, а 3—6 %-й — оцтом.

Ця кислота трапляється в природі. Вона міститься у багатьох тваринних і рослинних організмах, утворюється під час скисання багатьох продуктів і вина.

Оцтова кислота є важливим продуктом хімічної промисловості. Її добувають окисленням ацетальдегіду киснем повітря. Процес здійснюють при наявності каталізатора [ацетату марганцю (II) $Mn(CH_3COOH)_2$] і температурі 50—60 °С:

$$2CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—H + O_2 \xrightarrow{Mn(CH_3COO)_2} 2CH_3—COOH.$$

Оцтову кислоту синтезують також з метанолу та оксиду вуглецю (II) за реакцією:

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH.$$

Оцтова кислота є проміжним продуктом синтезу багатьох органічних речовин, барвників, штучних волокон. Її використовують також у харчових цілях для консервування продуктів і як приправу.

Вищі насичені кислоти. З вищих одноосновних насичених кислот найбільше значення мають пальмітинова кислота $C_{15}H_{31}COOH$ і стеаринова кислота $C_{17}H_{35}COOH$. Це безбарвні тверді речовини, не розчинні у воді.

Стеаринову і пальмітинову кислоти можна виділити з рослинних і тваринних жирів. У промисловості ці кислоти добувають окисленням парафіну, який виділяють з нафти.

Стеаринова і пальмітинова кислоти виявляють багато властивостей, характерних для карбонових кислот. Практичне значення має реакція їх з лугами з утворенням солей. Солі стеаринової та пальмітинової кислот — основні компоненти мила. Стеаринову та пальмітинову кислоти застосовують у виробництві мийних засобів, лаків, фарб, лінолеуму, гуми.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

$$CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow CH_3OH \rightarrow CH_2O \rightarrow HCOOH \rightarrow CO_2.$$

Зазначте умови перебігу реакцій.

2. У трьох пробірках знаходиться мурашина кислота, оцтова кислота і оцтовий альдегід. За допомогою яких реакцій можна розрізнити ці речовини? Напишіть рівняння цих реакцій.

§ 26.4. СОЛІ НАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Під час взаємодії карбонових кислот з металами, основними оксидами і основами утворюються солі цих кислот. Солі мурашиної кислоти називаються ф о р м і а т а м и, оцтової — а ц е т а т а м и, пропіонової — п р о п і о н а т а м и. Приклади реакцій добування таких солей:

$$Mg + 2HCOOH \rightarrow Mg(HCOO)_2 + H_2;$$
$$CaO + 2C_2H_5COOH \rightarrow Ca(C_2H_5COO)_2 + H_2O;$$
$$KOH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COOK + H_2O;$$
$$NH_3 + CH_3COOH \rightarrow CH_3COONH_4.$$

Солі карбонових кислот кристалічні речовини. У водних розчинах вони практично повністю дисоціюють на іони, тобто є сильними електролітами. Виявляють усі характерні властивості солей: вступають у реакції обміну з кислотами, лугами, іншими солями, наприклад:

$$Ca(C_2H_5COO)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2C_2H_5COOH;$$
$$Cu(CH_3COO)_2 + 2KOH \rightarrow Cu(OH)_2 + 2CH_3COOK;$$
$$Ba(CH_3COO)_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2CH_3COONa.$$

Метали витісняють менш активні метали з солей карбонових кислот, наприклад:

$$Pb(CH_3COO)_2 + Zn \rightarrow Pb + Zn(CH_3COO)_2.$$

Солі слабких карбонових кислот у водних розчинах гідролізовані. Якщо сіль утворена сильною основою, то її водний розчин має лужну реакцію. Як приклад розглянемо гідроліз ацетату калію CH_3COOK. Реакція гідролізу цієї солі відбувається так:

рівняння в скороченій іонній формі

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-;$$

рівняння в іонній формі

$$CH_3COO^- + K^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + K^+ + OH^-;$$

рівняння в молекулярній формі

$$CH_3COOK + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + KOH.$$

Солі карбонових кислот (звичайно кальцієві та барієві) можуть вступати в реакції д е к а р б о к с и л у в а н-

н я — відщеплення карбоксильної групи. В результаті таких реакцій утворюються кетони, наприклад:

$$Ca(CH_3COO)_2 \rightarrow CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3 + CaCO_3.$$

Для здійснення процесу декарбоксилування необхідне сильне нагрівання солі.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій гідролізу пропіонату амонію і ацетату барію в іонній та молекулярній формах.
2. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

$$CH_3—C\equiv N \rightarrow \text{Оцтова кислота} \rightarrow \text{Ацетат барію} \rightarrow \text{Ацетон} \rightarrow \text{Ацетонітрил}.$$

§ 26.5. НЕНАСИЧЕНІ ОДНООСНОВНІ КИСЛОТИ

У ненасичених карбонових кислотах карбоксильна група сполучена з ненасиченим вуглеводневим радикалом.

Назви ненасичених кислот, у яких вуглеводневий радикал містить подвійний зв'язок, за замісниковою номенклатурою складаються з назви відповідного алкену із зазначенням цифрою положення подвійного зв'язку у вуглецевому ланцюгу, закінчення **-ова** і слова **«кислота»**. Для деяких кислот застосовують тривіальні назви. Нижче наведені приклади ненасичених одноосновних кислот (у дужках подано тривіальну назву):

$CH_2=CH—COOH$;
Пропенова (акрилова) кислота

$\overset{4}{C}H_3—\overset{3}{C}H=\overset{2}{C}H—\overset{1}{C}OOH$;
Бутен-2-ова (кротонова) кислота

$\overset{4}{C}H_2=\overset{3}{C}H—\overset{2}{C}H_2—\overset{1}{C}OOH$;
Бутен-3-ова (вінілоцтова) кислота

$$\overset{3}{C}H_2=\overset{2}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}—\overset{1}{C}OOH.$$
2-Метилпропенова (метакрилова) кислота

З наведених формул видно, що ізомерія ненасичених кислот обумовлена розгалуженістю вуглецевого ланцюга і положенням подвійного зв'язку.

Важливим представником ненасичених карбонових кислот є олеїнова кислота $C_{17}H_{33}COOH$. Ця кислота має нормальну будову вуглецевого ланцюга, в середині якого розташований подвійний зв'язок:

$$CH_3—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—COOH.$$

Властивості. За звичайних умов акрилова і метакрилова кислоти — безбарвні рідини, кротонова кислота — тверда речовина, олеїнова кислота — оліїста рідина.

Характерні хімічні властивості ненасичених кислот зумовлені наявністю в їх молекулах карбоксильної групи і подвійного зв'язку. Ненасичені кислоти сильніші, ніж насичені з таким самим числом вуглецевих атомів. Так, акрилова кислота сильніша від пропіонової.

1. Типові реакції карбонових кислот. Як і насичені кислоти (див. § 26.2), ненасичені карбонові кислоти реагують з лугами з утворенням солей і зі спиртами з утворенням складних ефірів, наприклад:

$$CH_2{=}CH{-}COOH + KOH \rightarrow CH_2{=}CH{-}COOK + H_2O;$$
$$CH_2{=}CH{-}COOH + CH_3OH \rightarrow CH_2{=}CH{-}COOCH_3 + H_2O.$$

2. Реакції приєднання за подвійним зв'язком. Ненасичені карбонові кислоти легко приєднують галогени, наприклад:

$$CH_2{=}CH{-}COOH + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{2,3-Дихлорпропіонова кислота}}{CH_2Cl{-}CHCl{-}COOH}.$$

Вони можуть також приєднувати воду і галогеноводні. Якщо в молекулі ненасиченої кислоти подвійний зв'язок розташований біля другого вуглецевого атома, то вона приєднує воду і галогеноводні проти правила Марковникова, наприклад:

$$CH_2{=}CH{-}COOH + HBr \rightarrow \underset{\text{3-Бромпропіонова кислота}}{CH_2Br{-}CH_2{-}COOH}.$$

З участю каталізаторів ненасичені кислоти гідролізуються воднем. Наприклад, гідруванням олеїнової кислоти добувають насичену стеаринову кислоту:

$$C_{17}H_{33}COOH + H_2 \rightarrow C_{17}H_{35}COOH.$$

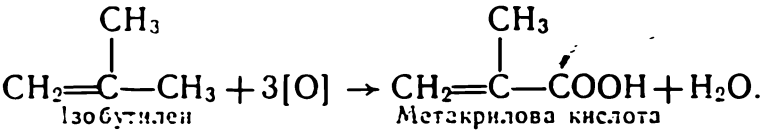
3. Окислення. На відміну від насичених кислот ненасичені кислоти легко окислюються, що зумовлено наявністю в них подвійних зв'язків.

Під час окислення ненасичених кислот перманганатом калію в лужному середовищі можна добути дигідроксикислоти, наприклад:

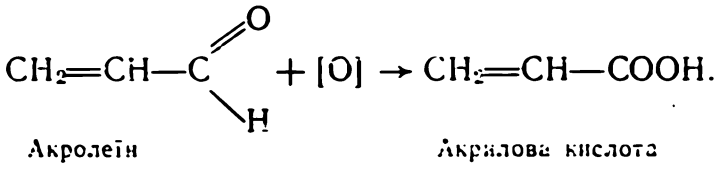
$$CH_2{=}CH{-}COOH + [O] + H_2O \rightarrow \underset{\text{2,3-Дигідроксипропіонова кислота}}{CH_2OH{-}CHOH{-}COOH}.$$

Під дією сильніших окислювачів відбувається розрив молекул за подвійним зв'язком і утворюється суміш різних карбонових кислот.

Добування. Важливий промисловий метод добування ненасичених кислот полягає в каталітичному окисленні алкенів з проміжним добуванням ненасичених альдегідів. Сумарне рівняння однієї з таких реакцій:



Каталітичному окисленню можна піддавати безпосередньо альдегіди, наприклад:



Ненасичені кислоти утворюються також під час дегідрохлорування (відщеплення молекул HCl) хлорпохідних насичених карбонових кислот при наявності лугів, наприклад:

$$CH_3—CHCl—COOH \xrightarrow{KOH} CH_2=CH—COOH + HCl.$$

Багато ненасичених кислот, наприклад олеїнову кислоту, можна виділити з природних жирів.

Застосування. Акрилова і метакрилова кислоти є вихідною сировиною для добування різних полімерних матеріалів: органічного скла, каучуків, іонообмінних смол.

Олеїнову кислоту використовують у виробництві технічних масел, барвників, реагентів для флотації, косметичних засобів.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій приєднання води і хлороводню до метакрилової кислоти.

2. Визначте об'єм водню (за нормальних умов), який потрібен для гідрування 90 г акрилової кислоти. Врахуйте, що водень необхідно взяти в двократному надлишку. *Відповідь:* 56 л.

§ 26.6. АРОМАТИЧНІ КИСЛОТИ

До ароматичних кислот належать карбонові кислоти, молекули яких містять бензольні кільця.

Найпростішою ароматичною карбоновою кислотою є бензойна кислота $C_6H_5—COOH$. Це безбарвна кристалічна речовина, мало розчинна у воді.

Бензойну кислоту добувають переважно окисленням толуолу перманганатом калію, дихроматом калію або киснем:

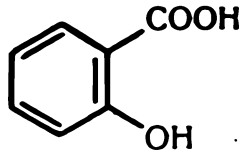
$$C_6H_5-CH_3+3[O] \rightarrow C_6H_5-COOH+H_2O.$$

Її можна також добути гідролізом трихлорпохідної толуолу:

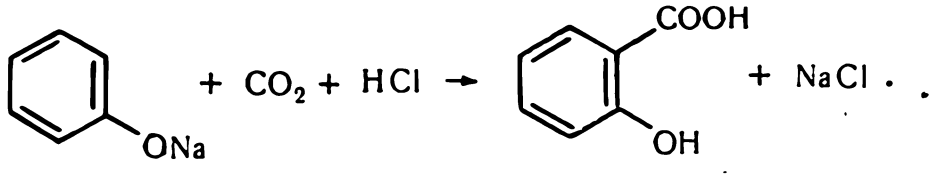
$$C_6H_5CCl_3+2H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_5-COOH+3HCl.$$

Бензойна кислота виявляє всі хімічні властивості карбонових кислот.

Похідною бензойної кислоти є *орто*-гідроксибензойна, або саліцилова, кислота



Саліцилову кислоту добувають дією оксиду вуглецю (IV) на фенолят натрію при підвищеному тиску:



Бензойну кислоту використовують як засіб боротьби з шкідниками рослин у сільському господарстві, як антисептичний засіб, у виробництві барвників та ліків.

Деякі похідні саліцилової кислоти є ефективними лікарськими препаратами, наприклад аспірин — жарознижувальний засіб, салол — шлунковий.

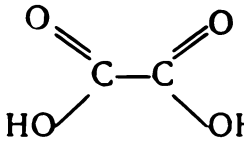
Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій бензойної кислоти з гідроксидом калію і пентахлоридом фосфору.
2. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

Циклогексан → Бензол → Толуол → Бензойна кислота.

§ 26.7. ДВОХОСНОВНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Насичені двохосновні кислоти. Молекули двохосновних карбонових кислот містять дві карбоксильні групи. Найпростіша двохосновна кислота — щавлева — це сполучення двох карбоксильних груп:



, або HOOC—COOH.

За міжнародною номенклатурою назви насичених двохосновних кислот будують з назви відповідного алкану з додаванням закінчення **-діова.** Найбільш застосовні для цих кислот тривіальні назви. В табл. 26.2 наведені деякі найбільш поширені насичені двохосновні кислоти.

Таблиця 26.2. **Деякі насичені двохосновні кислоти**

Формула	Назва	
	за міжнародною номенклатурою	тривіальна
HOOC—COOH	Етандіова	Щавлева
HOOC—CH_2—COOH	Пропандіова	Малонова
HOOC—CH_2—CH_2—COOH	Бутандіова	Янтарна
HOOC—$(CH_2)_3$—COOH	Пентандіова	Глутарова
HOOC—$(CH_2)_4$—COOH	Гександіова	Адипінова

Щавлева кислота. Щавлева кислота — це безбарвна кристалічна речовина, розчинна у воді. Виділяється з водних розчинів у вигляді кристалогідрату $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Найважливіший метод добування щавлевої кислоти заснований на нагріванні до 400°С форміату натрію (сіль мурашиної кислоти). В результаті цього процесу утворюється натрієва сіль щавлевої кислоти — оксалат натрію:

$$2HCOONa \rightarrow Na_2C_2O_4 + H_2.$$

Дією неорганічних кислот на оксалат натрію добувають щавлеву кислоту. Щавлева кислота утворюється також під час окислення багатьох органічних речовин: етилену, етиленгліколю, сахарів, деревини.

У водному розчині щавлева кислота дисоціює на іони, причому як двохосновна кислота — ступінчасто:

I ступінь $HOOC—COOH \rightleftharpoons H^+ + HOOC—COO^-$;

II ступінь $HOOC—COO^- \rightleftharpoons H^+ + {}^-OOC—COO^-$.

Щавлева кислота — одна з найсильніших карбонових кислот. Її дисоціація відбувається переважно за першим ступенем.

Щавлева кислота виявляє багато хімічних властивостей, характерних для карбонових кислот (див. § 26.2). При цьому в реакцію можуть вступати як одна, так і дві карбоксильні групи, наприклад:

$$HOOC—COOH + NaOH \rightarrow HOOC—COONa + H_2O$$

або $$HOOC—COOH + 2NaOH \rightarrow NaOOC—COONa + 2H_2O.$$

Щавлева кислота виявляє і особливі властивості. Так, вона легко окислюється перманганатом в кислому середовищі:

$$HOOC—COOH + [O] \rightarrow 2CO_2 + H_2O.$$

Під час нагрівання щавлева кислота розкладається:

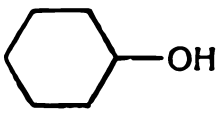
$$H_2C_2O_4 \rightarrow CO + CO_2 + H_2O.$$

Солі щавлевої кислоти — оксалати, наприклад $K_2C_2O_4$ — оксалат калію. Оксалати трапляються в природі.

Щавлеву кислоту застосовують для очистки металів від продуктів корозії, накипу та інших забруднень. Її використовують також як протраву при вичинці шкіри.

Адипінова кислота. Адипінова кислота — безбарвна кристалічна речовина. Мало розчинна у воді, розчинність помітно зростає при нагріванні.

Адипінову кислоту добувають окисленням циклогексанолу:

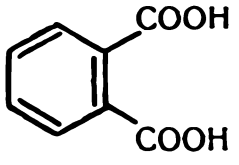


$$+ 3[O] \rightarrow HOOC-(CH_2)_4-COOH$$

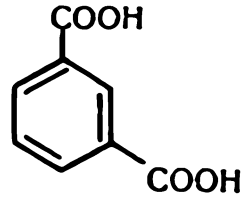
Циклогексанол

Адипінова кислота є вихідною речовиною для добування синтетичного полімеру найлону, який є сировиною для виробництва штучних волокон, а також застосовується як конструкційний матеріал.

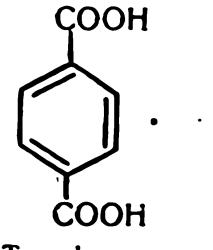
Ароматичні двохосновні кислоти. Найпростіші ароматичні двохосновні кислоти мають склад $C_6H_4(COOH)_2$. Цій формулі відповідають три ізомерні кислоти:



Фталева (*орто*-фталева) кислота



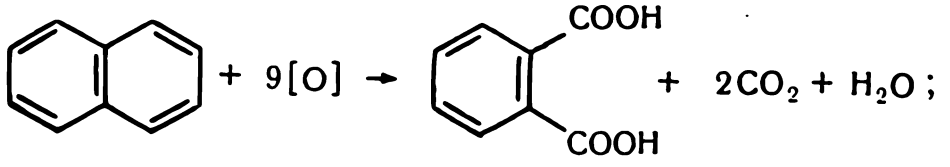
Ізофталева (*мета*-фталева) кислота

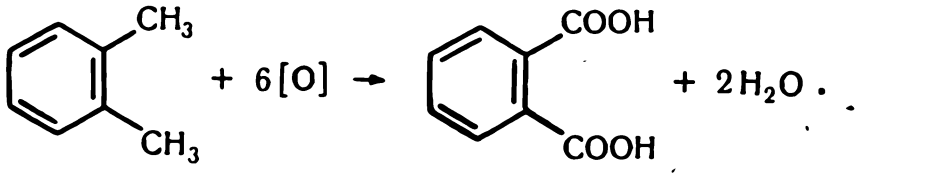


Терефталева (*пара*-фталева) кислота

Найбільше практичне значення з цих кислот мають фталева і терефталева кислоти.

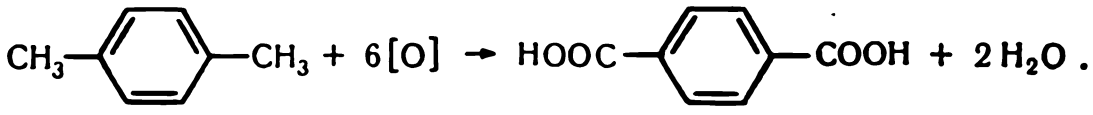
Фталеву кислоту добувають каталітичним окисленням нафталіну або *орто*-ксилолу киснем повітря чи концентрованою сірчаною кислотою:





Солі фталевої кислоти називаються ф т а л а т а м и.

Терефталеву кислоту добувають каталітичним окисленням *пара*-ксилолу:



Солі терефталевої кислоти — т е р е ф т а л а т и, наприклад

— терефталат натрію.

Терефталева кислота є вихідною речовиною для добування синтетичного волокна л а в с а н у.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

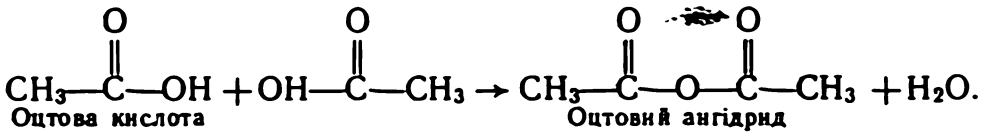
$$CO \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow \text{Щавлева кислота.}$$

Назвіть речовини *X* та *Y*.

2. Напишіть рівняння реакцій добування: а) дихлорангідриду малонової кислоти; б) терефталату калію.

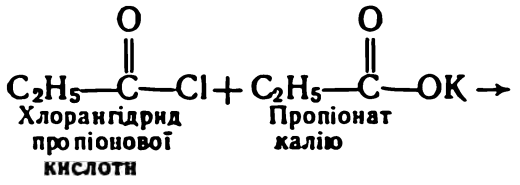
§ 26.8. АНГІДРИДИ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

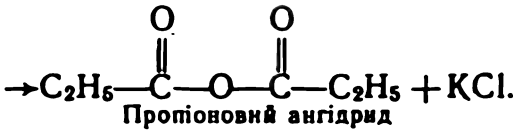
Важливими похідними карбонових кислот є їх а н г і д р и д и, які утворюються під час відщеплення молекул води від двох молекул одноосновних карбонових кислот:



Процес відбувається при високих температурах і наявності водовідбирних речовин (P_2O_5).

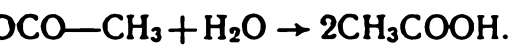
Ангідриди кислот можна добути також при взаємодії галогенангідридів кислот з солями цих кислот, наприклад:





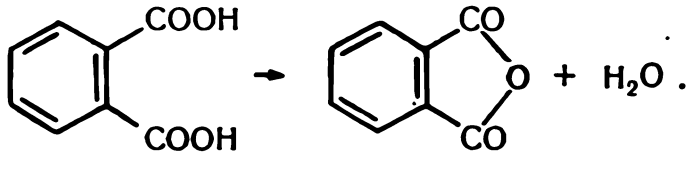
Назви ангідридів походять від назв відповідних кислот.

Важливе промислове значення має оцтовий ангідрид. У промисловості його добувають разом з оцтовою кислотою під час каталітичного окислення оцтового альдегіду. Оцтовий ангідрид — безбарвна рідина з різким запахом. Розчиняється у воді, реагуючи з нею з утворенням оцтової кислоти:



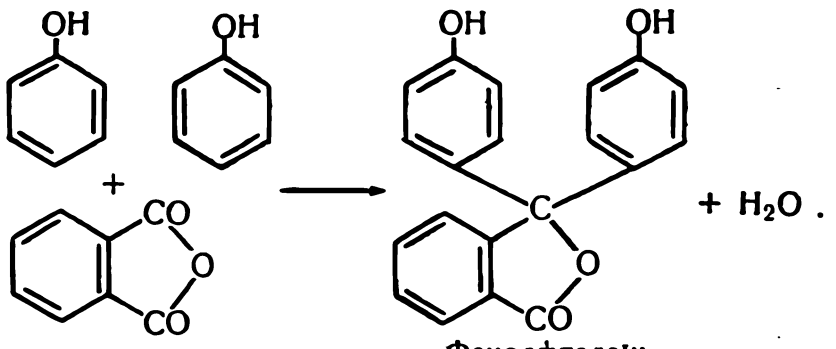
Оцтовий ангідрид застосовують у виробництві полімерів, багатьох органічних речовин, барвників, лікарських препаратів.

Двохосновні карбонові кислоти утворюють ангідриди внаслідок відщеплення молекули води від однієї молекули кислоти під час нагрівання, наприклад:



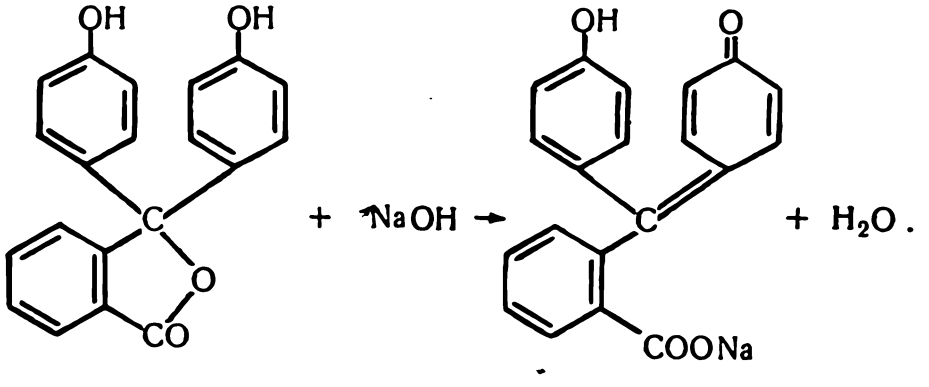
Фталева кислота Фталевий ангідрид

Фталевий ангідрид застосовують у виробництві барвників, ліків, пестицидів для боротьби з шкідливими комахами. Під час взаємодії з фенолом фталевий ангідрид утворює фенолфталеїн — поширений кислотно-основний індикатор і фармацевтичний препарат (шлункові ліки — пурген):



Фенолфталеїн
(безбарвна речовина)

Під дією лугів на фенолфталеїн утворюється лужна форма сполуки:



Лужна форма забарвлена в малиновий колір.

Розділ 27

СКЛАДНІ ЕФІРИ. ЖИРИ. МИЛА ТА ІНШІ МИЙНІ ЗАСОБИ

§ 27.1. СКЛАДНІ ЕФІРИ

Складні ефіри — це речовини, які мають загальну формулу $R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OR'$, де R і R' — вуглеводневі радикали.

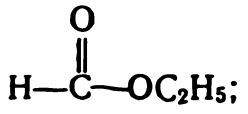
Складні ефіри утворюються під час взаємодії карбонових кислот зі спиртами, наприклад:

$$CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH + H—O—C_2H_5 \rightleftharpoons CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OC_2H_5 + H_2O.$$

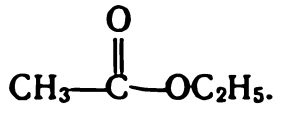
При відщепленні молекули води від двох молекул вихідних речовин група ОН відривається від молекули кислоти, а атом водню — від спирту.

Отже, складні ефіри — це похідні кислот, у яких гідроксильна група замінена на групу — OR' спирту.

За сучасною міжнародною номенклатурою назву ефіру будують з назви вуглеводневого радикала, що відповідає спирту, і кореня латинської назви кислоти з додаванням закінчення **-ат**. Застосовують також назви, які складаються з назв спирту і кислоти, що утворюють ефір. Приклади:



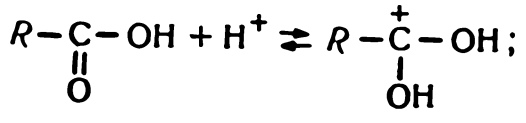
Етилформіат (етиловий ефір мурашиної кислоти)

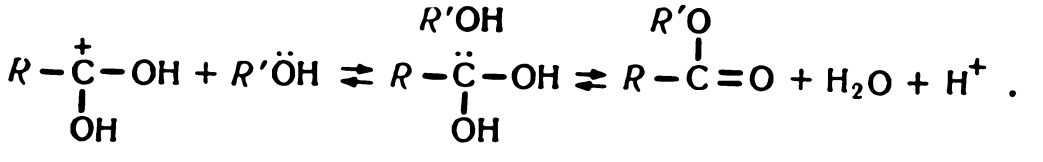


Етилацетат (етиловий ефір оцтової кислоти)

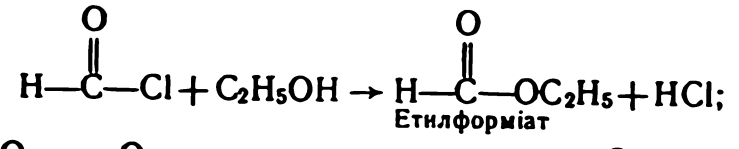
Реакція добування складного ефіру з кислоти і спирту називається **етерифікацією**. Ця реакція оборотна. Для зміщення рівноваги в бік утворення складного ефіру необхідна наявність сильних неорганічних кислот.

Розглянемо коротко механізм реакції етерифікації. Спочатку іони водню (від неорганічної кислоти) взаємодіють з карбонільним киснем кислоти з утворенням карбкатіона, який потім реагує з молекулою спирту:

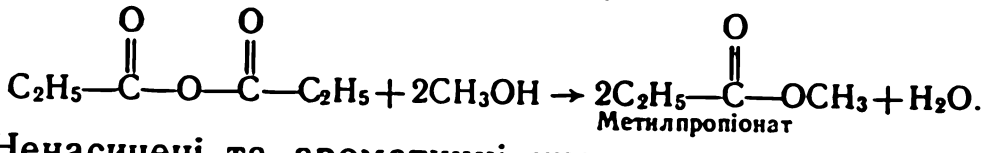




Для добування складних ефірів крім реакцій етерифікації можна використати реакції ангідридів і хлорангідридів кислот зі спиртами, наприклад:

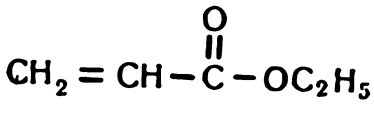


Етилформіат

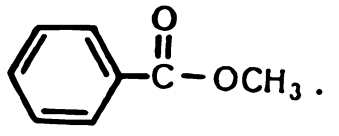


Метилпропіонат

Ненасичені та ароматичні кислоти також утворюють складні ефіри, наприклад:

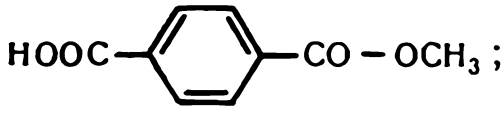


Етилакрилат (етиловий ефір акрилової кислоти)

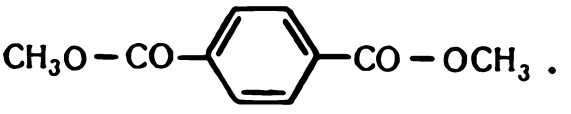


Метилбензоат (метиловий ефір бензойної кислоти)

Двохосновні карбонові кислоти можуть утворювати моно- та діефіри; наприклад, терефталева кислота має такі складні ефіри:



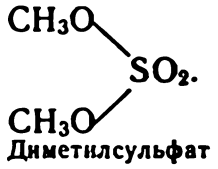
Метилтерефталат



Диметилтерефталат

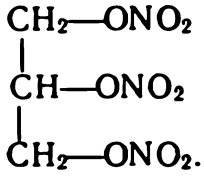
Складні ефіри можна добути і для неорганічних кислот. Так, сірчана кислота з метанолом дає два складних ефіри:

Метилсульфат



Диметилсульфат

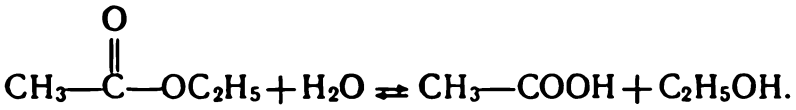
Складним ефіром азотної кислоти і гліцерину є тринітроглицерин



Складні ефіри найпростіших кислот і спиртів — рідини, більшість з яких має приємний запах, наприклад, для *ізо*-пентилацетату характерний запах груші, бутилфенілацетату — запах меду. Багато складних ефірів міститься у квітах, ягодах, фруктах, надаючи їм характерного аромату.

Складні ефіри є хорошими розчинниками багатьох органічних речовин, у тому числі полімерів.

Найбільш характерною хімічною реакцією складних ефірів є розкладання їх водою (гідроліз):



Ця реакція (зворотна етерифікації) називається реакцією омилення. Практично необоротна реакція омилення складних ефірів відбувається при наявності лугів.

Складні ефіри застосовують у харчовій промисловості для приготування фруктових вод і есенцій, кондитерських виробів, а також парфюмерних виробів.

Етилацетат (етиловий ефір оцтової кислоти) $CH_3COOC_2H_5$ — безбарвна рідина з характерним запахом.

Кипить при температурі 77,2 °С. Незначною мірою розчиняється у воді.

У промисловості етилацетат добувають за реакцією етерифікації між етанолом і оцтовою кислотою.

Етилацетат застосовують переважно як розчинник органічних речовин, у тому числі полімерів. Він входить до складу харчових фруктових есенцій і парфюмерних виробів (мила).

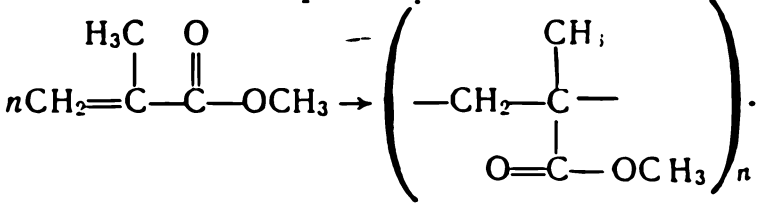
Діетилмалонат (малоновий ефір) $C_2H_5OCO—CH_2—COOC_2H_5$ — ефір двохосновної малонової кислоти. Це рідина з приємним фруктовим запахом.

У малоновому ефірі атоми водню середньої групи $—CH_2—$ дуже рухливі: вони можуть бути заміщені на метал (натрій):

$$2C_2H_5OCO—CH_2—COOC_2H_5 + 2Na \rightarrow$$
$$\rightarrow 2(C_2H_5OCO—CH—COOC_2H_5)^-Na^+ + H_2.$$

Його добувають за реакцією етерифікації між малоновою кислотою і етанолом. Малоновий ефір використовують в органічному синтезі.

Метилметакрилат (метиловий ефір метакрилової кислоти) $CH_2=C(CH_3)—COOCH_3$ добувають етерифікацією метакрилової кислоти з метанолом. Завдяки наявності подвійного зв'язку цей ефір може полімеризуватися з утворенням поліметилметакрилату:

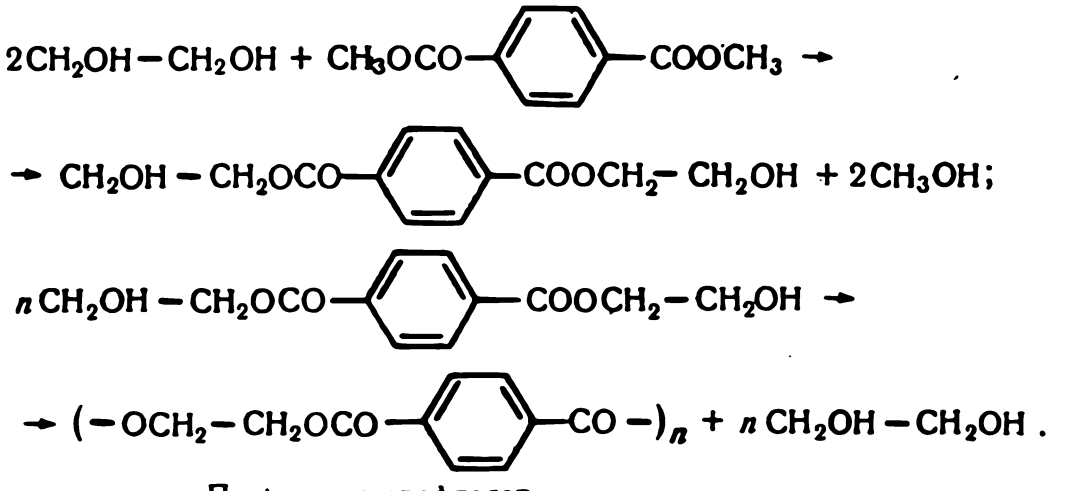


Поліметилметакрилат — прозора безбарвна скловидна речовина. Має високу міцність, добре обробляється. Прозорі листи поліметилметакрилату називають о р г а н і ч н и м с к л о м. Воно переважає за міцністю звичайне скло і застосовується як замінник скла в різних галузях техніки.

Практичне застосування знаходять співполімери метилметакрилату з іншими органічними речовинами. Поліметилметакрилат та полімери інших ефірів метакрилової кислоти (етилового, *н*-бутилового) входять до складу лаків і клеїв.

Диметилтерефталат (диметиловий ефір терефталевої кислоти) $CH_3OCO—C_6H_4—COOCH_3$ добувають етерифікацією терефталевої кислоти метанолом. Це безбарвна кристалічна речовина.

Диметилтерефталат є вихідним реагентом для добування технічно важливого полімеру — поліетилентерефталату. Виробництво цього полімеру складається з двох основних стадій. Ефір нагрівають з етиленгліколем, потім утворений етиленгліколевий ефір терефталевої кислоти піддають поліконденсації:



Поліетилентерефталат

З поліетилентерефталату виробляють штучне волокно л а в с а н. Лавсан має високу міцність, стійкість проти стирання та дії хімічних речовин. З нього виробляють міцні технічні тканини. В текстильній промисловості використовують суміш лавсанового волокна з вовною.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій етерифікації мурашиної кислоти бутанолом-1 і омилення диметилтерефталату.

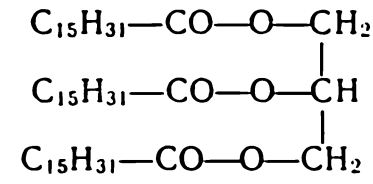
2. Визначте масу етилацетату, який можна добути за реакцією етерифікації 1,80 г оцтової кислоти з 1,61 г етанолу, якщо вихід продукту дорівнює 75 %. *Відповідь:* 1,98 г.

§ 27.2. ЖИРИ

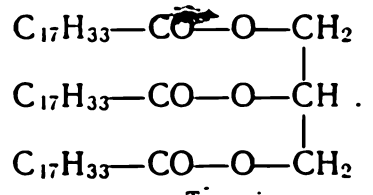
Ж и р и є різновидом класу природних органічних сполук, які називаються ліпідами. Л і п і д и — це речовини, що входять до складу тваринних і рослинних тканин і є похідними вищих карбонових кислот, спиртів та інших сполук.

За хімічною будовою жири — складні ефіри гліцерину і вищих карбонових кислот. Їх називають також т р и г л і ц е р и д а м и.

Число вуглецевих атомів у кислотах, що входять до складу жирів, як правило, більше восьми (іноді менше). Приклади жирів:



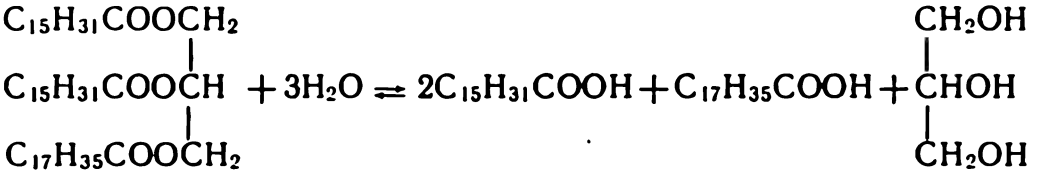
Тригліцерид пальмітинової кислоти



Тригліцерид олеїнової кислоти

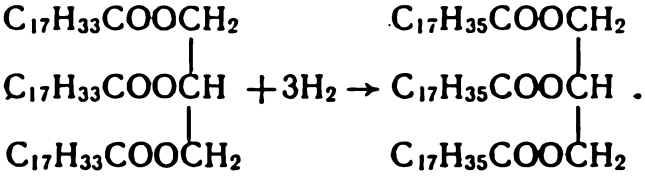
Тригліцериди насичених кислот за звичайних умов є твердими речовинами, ненасичених кислот — олійстими рідинами. У воді розчиняються мало.

Важливою хімічною властивістю жирів є їх здатність гідролізуватися, тобто вступати в реакцію омилення. Наприклад, під час омилення змішаного гліцериду, що містить залишки пальмітинової ($C_{15}H_{31}COOH$) і стеаринової ($C_{17}H_{35}COOH$) кислот, виділяються гліцерин і ці кислоти:



Омилення жирів відбувається необоротно при наявності лугів, при цьому утворюються гліцерин і сіль кислоти.

Жири широко поширені в природі, вони є складовою частиною рослинних і тваринних організмів. Тригліцериди можна добути за реакцією етерифікації, проте в промисловості їх виділяють переважно з природних речовин. У тваринних жирах переважають тригліцериди насичених кислот, тому ці жири за звичайних умов є твердими речовинами (наприклад, вершкове масло, свиняче сало). У рослинних жирах переважають тригліцериди ненасичених кислот, ці жири є рідинами (соняшникова олія, маслинова олія). Такі жири називаються оліями. У промисловості рідкі рослинні олії часто переробляють на тверді жири, які за властивостями нагадують тваринні. Для цього рослинні олії піддають каталітичному гідруванню, наприклад:



З гідрованих рослинних жирів виробляють важливий харчовий продукт — маргарин, який за хімічним складом аналогічний тваринним жирам.

Жири є важливою складовою частиною продуктів харчування людини і тварин. У процесі травлення відбувається гідроліз жирів, продукти гідролізу всмоктуються тканинами кишок. В організмі продукти гідролізу жирів знов утворюють потрібні жири. Жири в організмі людини і тварин постійно замінюються новими в процесі обміну речовин. Відпрацьовані жири поступово окислюються до вуглекислого газу і води.

Жири мають широке застосування в промисловості. Вони є вихідними речовинами для добування мила і гліцерину, використовуються для приготування мастил, косметичних засобів, розчинників олійних фарб — оліф.

Крім жирів до ліпідів належать в о с к и — складні ефіри вищих карбонових кислот і вищих спиртів. Наприклад, воском є ефір цетилового спирту ($C_{15}H_{31}CH_2OH$) і пальмітинової кислоти $C_{15}H_{31}COOC_{15}H_{31}$. Цей віск входить до складу бджолиного воску і речовини спермацету, що міститься в голові кита.

Задачі

1. Напишіть рівняння лужного гідролізу та гідрування триолеату.
2. Визначте масу гліцерину, який можна добути з 40,3 кг тригліцериду пальмітинової кислоти, якщо вихід продукту становить 70 %. *Відповідь:* 3,22 кг.

§ 27.3. МИЛА І СИНТЕТИЧНІ МИЙНІ ЗАСОБИ

М и л а — це солі, звичайно натрієві та калієві, вищих карбонових кислот, наприклад:

$C_{17}H_{35}COONa$; $C_{15}H_{31}COOK$.

Стеарат натрію — Пальмітат калію

Натрієві солі (натрієві мила) тверді речовини, калієві мила — рідкі, добре розчинні у воді.

Мила добувають гідролізом (омиленням) жирів при наявності лугів:

$$C_{17}H_{35}COOCH_2-CH(OOCC_{17}H_{35})-CH_2(OOCC_{17}H_{35}) + 3NaOH \rightarrow CH_2OH-CHOH-CH_2OH + 3\underset{\text{Мило}}{C_{17}H_{35}COONa}.$$

Мила добувають також, використовуючи вищі вуглеводні нафти — парафін. Парафін окислюють до карбонових кислот (суміш), виділяють з суміші потрібні кислоти і дією соди Na_2CO_3 переводять їх у натрієву сіль.

Як солі сильних основ і слабких кислот, мила у водних розчинах піддаються гідролізу, наприклад:

$$C_{17}H_{35}COONa + H_2O \rightleftharpoons C_{17}H_{35}COOH + NaOH$$

або

$$C_{17}H_{35}COO^- + H_2O \rightleftharpoons C_{17}H_{35}COOH + OH^-,$$

тому розчини мила мають лужну реакцію.

Мила мають особливі поверхнево-активні властивості, тому в розчинах вони виявляють мийну дію. У твердій воді мийна дія мила слабка. Це обумовлено взаємодією їх з іонами кальцію, що приводить до утворення малорозчинних солей:

$$2C_{17}H_{35}COO^- + Ca^{2+} \rightarrow Ca(C_{17}H_{35}COO)_2.$$

У кислому середовищі мила розкладаються з утворенням вищих карбонових кислот.

Мила застосовують не тільки як мийний засіб. Вони є компонентами мастил, реагентами для флотації.

Крім мила розроблені інші мийні засоби — синтетичні мийні засоби. Їх виробляють без використання такої важливої харчової сировини, як жири.

До найбільш ефективних синтетичних мийних засобів належать алкілсульфати — натрієві солі моноефірів сірчаної кислоти з вищими спиртами $RO—SO_2ONa$, де R — насичений вуглеводневий радикал; звичайно радикал R містить 8—18 атомів вуглецю.

У виробництві мийних засобів спочатку добувають складний моноефір сірчаної кислоти, який потім нейтралізують лугом:

$$\underset{\text{Цетиловий спирт}}{C_{15}H_{31}CH_2OH} + H_2SO_4 \rightarrow C_{15}H_{31}CH_2O—SO_2OH + H_2O;$$

$$C_{15}H_{31}CH_2O—SO_2OH + NaOH \rightarrow C_{15}H_{31}CH_2O—SO_2ONa + H_2O.$$

Синтетичні мийні засоби зберігають мийну дію в твердій воді і в кислих розчинах. Вони входять до складу широко поширених пральних порошків, що використовуються в побуті.

Задачі

1. Напишіть формули сполук, які є основними складовими частинами мила і синтетичних мийних засобів.

2. Напишіть рівняння реакції добування пальмітату натрію з відповідного тригліцериду.

3. Чому розчини мила мають лужну реакцію? Чому мило втрачає мийну дію в кислих розчинах і в твердій воді? Відповіді підтвердіть рівняннями реакцій.

Розділ 28

ВУГЛЕВОДИ

Вуглеводи, або сахари,— речовини, склад яких звичайно виражають формулою $C_x(H_2O)_y$, де параметри x і y більші або дорівнюють трьом. Існують, проте, вуглеводи, склад яких не відповідає цій загальній формулі.

Відповідно до загального складу вуглеводи формально можна розглядати як сполуки вуглецю з водою. Звідси назва цих сполук, що склалася історично,— вуглеводи. В дійсності їхня будова більш складна. До складу їх молекул входять гідроксильні групи ОН, а також залишки альдегідів (Н—С=О) або кетонів (С=О), тобто вуглеводи є альдегідоспиртами або кетоноспиртами.

Вуглеводи широко поширені в природі, вони входять до складу всіх рослинних і тваринних організмів. Наприклад, такі відомі природні сполуки, як звичайний цукор (сахароза), виноградний цукор (глюкоза), крохмаль, целюлоза, належать до вуглеводів.

У рослинних організмах вуглеводи утворюються в результаті фотосинтезу, який відбувається за рахунок використання сонячної енергії з участю зеленої речовини рослин — хлорофілу. Сумарне рівняння реакцій фотосинтезу можна подати так:

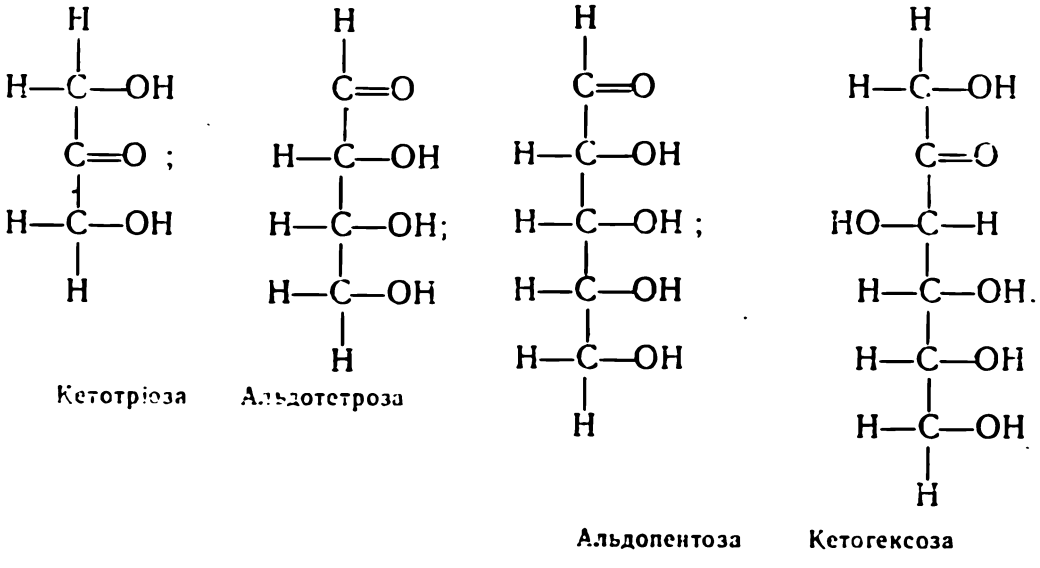
$$xCO_2 + yH_2O \rightarrow C_x(H_2O)_y + xO_2.$$

Вуглеводи, що утворюються в рослинах, переходять в організм тварин з рослинною їжею. Масова частка вуглеводів у їжі людини може досягати 70 %. У процесі травлення вуглеводи піддаються гідролізу і розкладанню. Кінцеві продукти розкладання вуглеводів у організмі — CO_2 і вода.

Відповідно до будови вуглеводи поділяють на групи: моносахариди — найпростіші вуглеводи, олігосахариди — продукти конденсації двох або кількох молекул моносахаридів і полісахариди — продукти конденсації більшої кількості молекул моносахаридів, полімерні вуглеводи.

§ 28.1. МОНОСАХАРИДИ

Залежно від числа атомів вуглецю в молекулі розрізняють тріози, тетрози, пентози, гексози і т. д. Наведемо приклади таких моносахаридів:

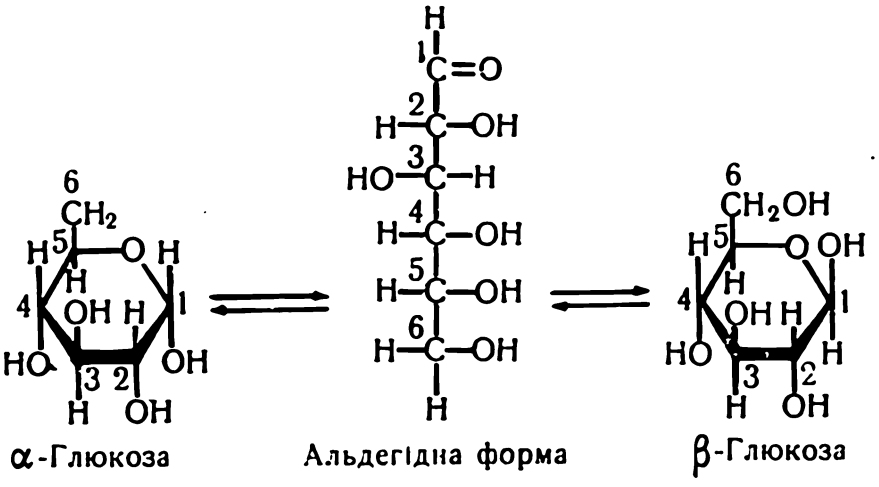


Префікси **альдо-** або **кето-** показують, де розміщена карбонільна група: на кінці молекулярного ланцюга чи в середині його.

Найбільше значення з моносахаридів мають глюкоза і фруктоза.

Глюкоза — альдогексоза складу $C_6H_{12}O_6$. Вона трапляється у рослинних і тваринних організмах. Так, її багато в соку винограду, тому її називають виноградним цукром. Вона міститься також і в інших фруктах і ягодах, у меду, в крові людини.

Глюкоза — безбарвна кристалічна речовина, розчинна у воді. Вивчення хімічної будови і властивостей цього моносахариду показало, що він може існувати в різних формах: альдегідній і двох циклічних, які одночасно співіснують і можуть переходити одна в одну:



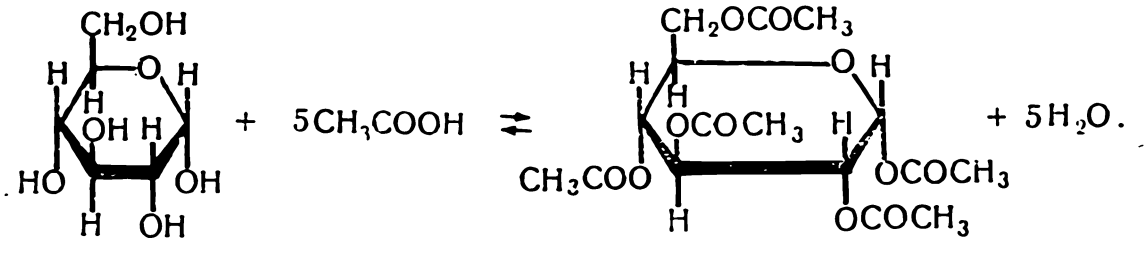
У наведених формулах циклічних структур для відображення їх просторової будови шестикутний цикл показаний розміщеним горизонтально (перпендикулярно до площини рисунка), а замісники — над або під циклом.

Явище одночасного існування кількох форм однієї речовини, які перебувають у рівновазі, називається т а у т о м е р і є ю. Таутомерні форми не є ізомерами, оскільки не можуть бути виділені в індивідуальному стані, а завжди співіснують разом.

Гідроксильна група біля першого атома вуглецю (C_1) в α- і β-формах глюкози називається г л і к о з и д н о ю. При переході глюкози в альдегідну форму за рахунок цієї гідроксильної групи утворюється карбонільна група.

Хімічні властивості глюкози обумовлені наявністю гідроксильних і карбонільної (в альдегідній формі) груп.

1. Глюкоза як спирт вступає в реакції етерифікації з органічними кислотами, утворюючи складні ефіри, наприклад:

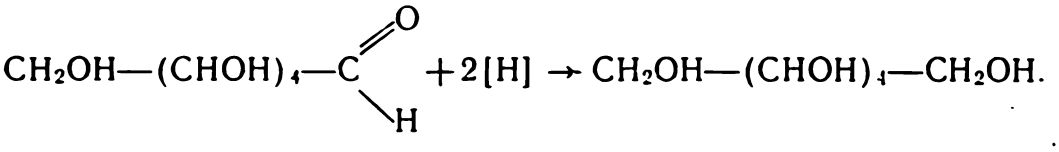


2. Як альдегід, глюкоза легко окислюється. Під дією аміачного розчину оксиду срібла глюкоза вступає в реакцію срібного дзеркала, окислюючись до спиртокислоти. Глюкоза окислюється також гідроксидом міді (II) з утворенням червоно-коричневого оксиду міді (I) Cu_2O. Ця реакція є якісною на глюкозу. Звичайно для її здійснення використовують р е а к т и в Ф е л і н г а: розчин $CuSO_4$ в гідроксиді натрію з деякими добавками.

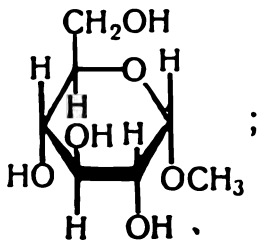
При повному окисленні глюкоза руйнується до CO_2 і води:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O.$$

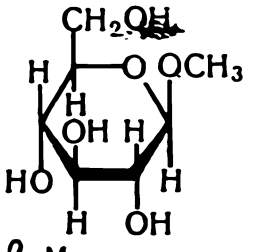
3. Глюкоза може бути відновлена до шестиатомного спирту — сорбіту:



4. Під час взаємодії глюкози з метанолом при наявності хлороводню утворюються г л ю к о з и д и:



α-Метилглюкозид



β-Метилглюкозид

Водень у глікозидному гідроксилі заміщений на групу CH_3, в результаті глюкозиди можуть існувати тільки в циклічній формі і альдегідних властивостей не виявляють.

5. Під дією органічних каталізаторів — ферментів — глюкоза піддається бродінню. Один з видів бродіння — спиртове бродіння, в результаті якого утворюється етиловий спирт:

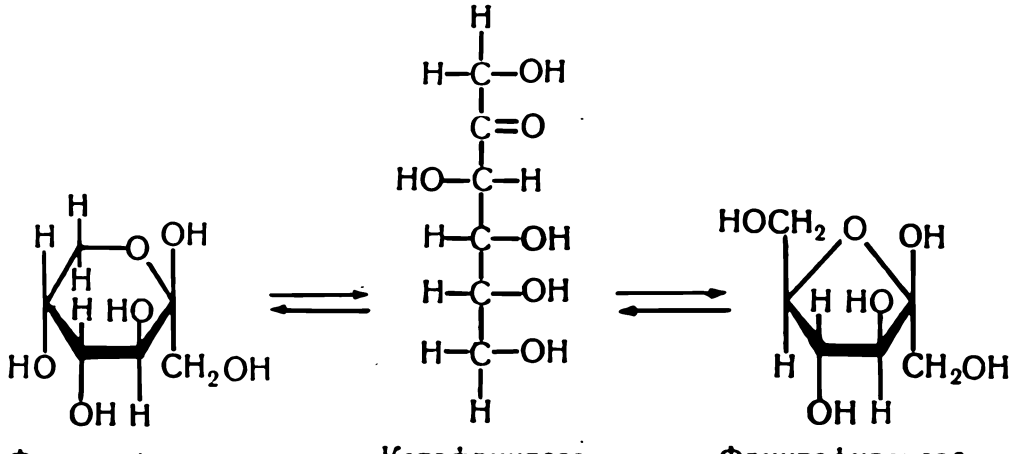
$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2.$$

Інший вид — молочнокисле бродіння:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow \underset{\text{Молочна кислота}}{2CH_3—CHOH—COOH}.$$

Глюкоза у великих кількостях виробляється промисловістю. Вона є цінним харчовим продуктом, лікувальним препаратом.

Ізомером глюкози є фруктоза, або фруктовий цукор. Склад цієї речовини також відповідає формулі $C_6H_{12}O_6$, але на відміну від глюкози фруктоза є кетоноспиртом. Фруктоза має три таутомерні форми, дві з яких — циклічні:



Фруктопіраноза Кетофруктоза Фруктофураноза

Фруктоза міститься у багатьох фруктах і меду.

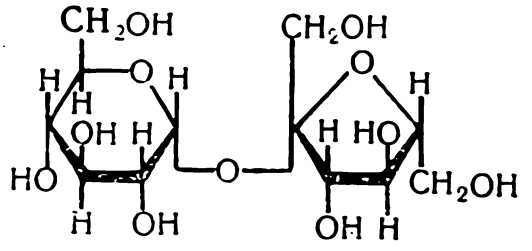
§ 28.2. ОЛІГОСАХАРИДИ

О л і г о с а х а р и д и — продукти, побудовані з двох або кількох (до десяти) моносахаридів. Серед них найбільше значення мають д и с а х а р и д и.

Найважливіший дисахарид — сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$. Її називають також б у р я к о в и м або т р о с т и н н и м ц у к р о м, оскільки сахароза міститься в цукровому буряку і цукровій тростині.

Сахароза — безбарвна кристалічна речовина, розчинна у воді.

Молекули сахарози складаються з двох залишків моносахаридів — глюкози в α-формі і фруктози у формі фруктофуранози:



Залишок глюкози | Залишок фруктози

Залишок глюкози сполучений із залишком фруктози за рахунок глікозидного гідроксилу, тому залишок глюкози перебуває тільки в циклічній формі. В результаті на відміну від глюкози сахароза не вступає в реакції, типові для альдегідів.

Характерною властивістю сахарози (і взагалі всіх олігосахаридів) є здатність їх гідролізуватися при наявності кислот з утворенням двох моносахаридів:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow \underset{\text{Глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Сахароза є важливим харчовим продуктом. У великих кількостях її добувають із цукрового буряка і цукрової тростини.

Задачі

1. У якому об'ємі утвориться CO_2 під час спиртового бродіння 270 г глюкози? Об'єм розрахуйте для нормальних умов. *Відповідь:* 67,2 л.

2. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

Сахароза → *X* → Етанол.

Назвіть речовину *X*.

§ 28.3. ПОЛІСАХАРИДИ

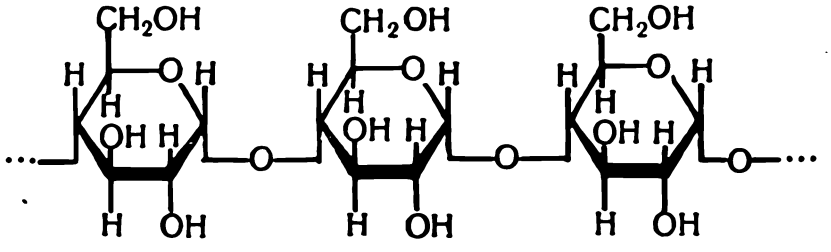
Полісахариди — продукти конденсації великої кількості молекул моносахаридів. Найважливішими природними полісахаридами є крохмаль і целюлоза.

Крохмаль. Крохмаль міститься у багатьох рослинах. Його багато в зернових культурах (рисі, кукурудзі, пшениці) і в картоплі, з якої крохмаль звичайно добувають у промисловості. У рослинах крохмаль утворюється в результаті фотосинтезу.

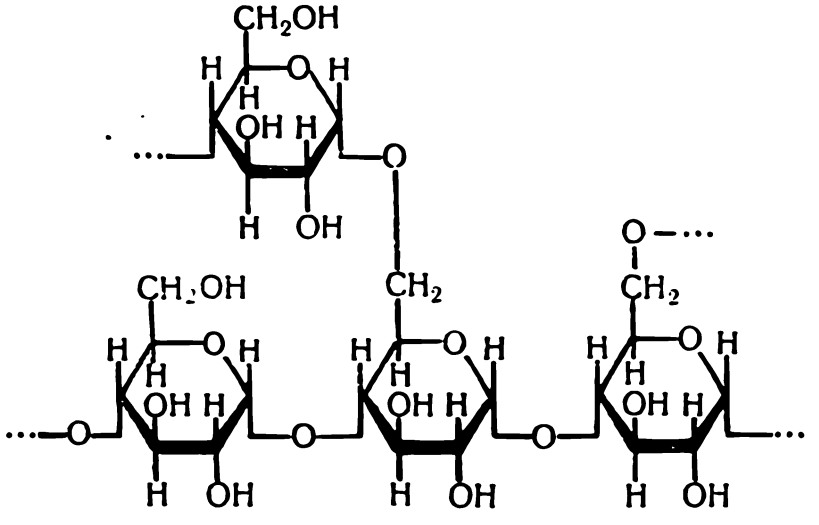
За зовнішнім виглядом крохмаль — білий порошок. У воді не розчинний. У гарячій воді крохмаль набрякає і утворює клейстер, який є колоїдним (не істинним) розчином.

Крохмаль — це суміш двох полісахаридів однакового складу $(C_6H_{10}O_5)_n$ — амілози і амілопектину.

Амілоза — лінійний полімер, що складається із залишків глюкози в α-формі:



Амілопектин також побудований із залишків α-глюкози, проте ці залишки сполучаються іншим способом, утворюючи розгалужену структуру:



Масова частка амілози в крохмалі звичайно становить 10—20 %, амілопектину — 80—90 %.

З будови макромолекул амілози і амілопектину видно, що в крохмалі немає карбонільних груп, тому він не виявляє хімічних властивостей, типових для альдегідів і кетонів.

Для крохмалю (і для всіх полісахаридів) характерний гідроліз. При частковому гідролізі крохмалю утворюються декстрини — полісахариди складу $(C_6H_{10}O_5)_n$, молекулярна маса яких менша, ніж крохмалю. Декстрини утворюються також під час термічної обробки крохмалю. В результаті повного гідролізу крохмалю утворюється глюкоза:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+} nC_6H_{12}O_6.$$

Повний гідроліз крохмалю здійснюється при наявності кислот.

Гідроліз крохмалю до глюкози відбувається в процесі травлення. Глюкоза всмоктується кишками, поступає в кров і накопичується в печінці, перетворюючись там на тваринний полісахарид — глікоген. Вуглеводи з печінки йдуть на живлення всіх тканин організму.

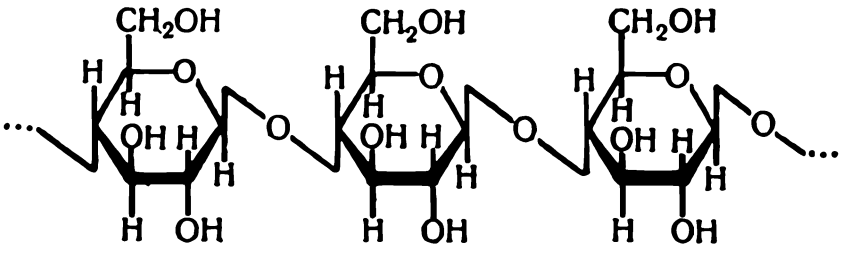
Специфічною реакцією є взаємодія з йодом. При цьому крохмаль утворює сполуку, що має темно-синє забарвлення. Цю реакцію використовують для якісного визначення крохмалю і йоду.

Крохмаль використовується в харчовій промисловості. З нього добувають глюкозу, декстрини і патоку — продукт неповного гідролізу крохмалю (суміш глюкози і декстринів).

Целюлоза. Целюлоза входить до складу багатьох рослинних організмів. Волокна бавовнику складаються в основному з целюлози (її масова частка 98 %). Целюлоза становить приблизно половину маси деревини, утворюючи оболонку рослинних клітин. У траві і листі дерев міститься 10—25 % целюлози.

Природна целюлоза — тверда біла волокниста речовина. У воді практично не розчинна.

Целюлоза складається із структурних залишків β-глюкози, сполучених у лінійні макромолекули:



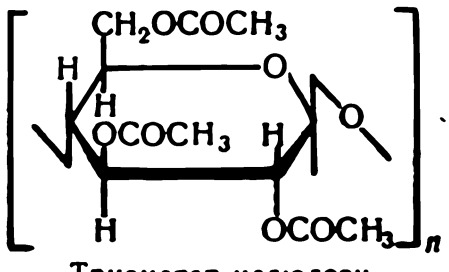
Склад целюлози передається такою самою формулою, як і крохмалю, $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Целюлоза піддається гідролізу при нагріванні з розчинами неорганічних кислот:

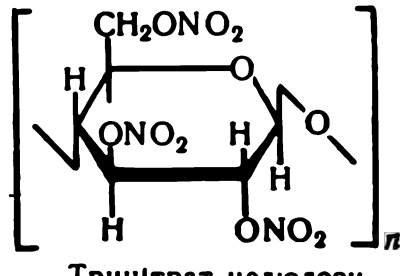
$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+} nC_6H_{12}O_6.$$

Як і при гідролізі крохмалю, кінцевий продукт гідролізу целюлози — глюкоза.

До складу кожної структурної ланки целюлози входять три гідроксильні групи, тому целюлоза може давати складні ефіри з органічними і неорганічними кислотами. Приклади ефірів целюлози з оцтовою і азотною кислотами:



Триацетат целюлози



Тринітрат целюлози

Целюлоза добре горить, утворюючи CO_2 і воду. Під час термічної обробки целюлози без доступу повітря утворюються деревне вугілля, вода і ряд органічних речовин, наприклад метанол, ацетон, оцтова кислота.

Целюлоза має різноманітне застосування. У вигляді деревини вона є важливим будівельним матеріалом. У свою чергу, з деревини виділяють целюлозу, що йде на виробництво паперу і картону. З целюлози бавовнику та льону виробляють нитки і тканини.

Ефір оцтової кислоти (триацетат) застосовують у виробництві кіноплівки та електроізоляційної плівки. Крім того, з цього поліефіру виробляють ацетатне волокно — важливий текстильний матеріал. З целюлози добувають і інші штучні волокна — віскозне та мідно-аміачне. При добуванні цих волокон целюлозу спочатку переводять у розчинну сполуку, а потім регенерують. Тому волокна обох цих видів — чиста целюлоза.

Широке застосування мають ефіри целюлози з азотною кислотою. Тринітрат целюлози — вибухова речовина, застосовується у виробництві пороху. Суміш моно- і динітратів целюлози використовують у виробництві целулоїду, лаків, вибухових речовин.

Гідролізом целюлози в промисловості виробляють глюкозу, бродінням якої добувають етиловий спирт.

Задачі

1. Масова частка крохмалю в картоплі становить 20 %. Яку масу глюкози можна добути з 1620 кг картоплі, якщо вихід продукту становить 75 %? *Відповідь:* 270 кг.

2. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

Оксид вуглецю (IV) → Крохмаль → Глюкоза → Етанол.

Зазначте умови перебігу реакцій.

Розділ 29

АЗОТОВМІСНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

§ 29.1. НІТРОСПОЛУКИ

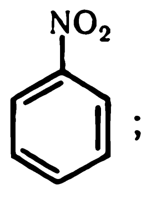
Нітросполуками називаються органічні речовини, в молекулах яких нітрогрупа NO_2 сполучена з вуглеводневим радикалом. Загальну формулу нітросполук можна записати у вигляді $R—NO_2$, де R — вуглеводневий радикал (насичений, ненасичений, ароматичний). Нітросполуки можуть містити кілька нітрогруп.

Назву нітросполуки будують з назви відповідного вуглеводню з префіксом **нітро-**. Положення нітрогрупи в розгалуженому вуглецевому ланцюгу або в циклічній структурі зазначають за допомогою цифр загально прийнятим способом. Приклади нітросполук:

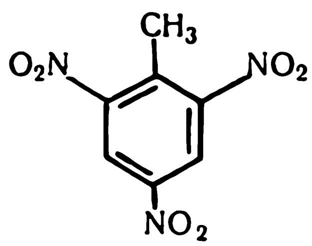
CH_3NO_2; Нітрометан

$\underset{NO_2}{CH_2}-\underset{NO_2}{CH_2}$; 1,2-Динітроетан

$\overset{1}{C}H_3-\underset{NO_2}{\overset{2}{C}}=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_3$; 2-Нітробутен-2



Нітробензол



2,4,6-Тринітротолуол

Нітропохідні нижчих алканів — це безбарвні рідини. Вищі нітроалкани — тверді кристалічні речовини.

Важлива хімічна властивість нітросполук — їх здатність бути окислювачами (тобто відновлюватися). Так, під час гідрування нітросполук утворюються аміни:

$$C_3H_7—NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_3H_7—NH_2 + 2H_2O.$$

Під дією концентрованих сильних неорганічних кислот нітросполуки гідролізуються, наприклад:

$$C_3H_7—NO_2 + H_2O + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5—COOH + NH_2OH \cdot H_2SO_4.$$

Загальним методом добування нітросполук є реакція нітрування (див. § 19.2 і § 21.1), наприклад:

$$C_3H_8 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_3H_7—NO_2 + H_2O;$$

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5—NO_2 + H_2O.$$

Під час високотемпературного нітрування алканів (крім метану) відбувається часткова деструкція молекул, в результаті утворюється суміш нітросполук.

Інший спосіб добування заснований на взаємодії галогенопохідних вуглеводнів з нітритом срібла $AgNO_2$, наприклад:

$$\underset{\text{2-Хлорпропан}}{CH_3—CHCl—CH_3} + AgNO_2 \rightarrow \underset{\text{2-Нітропропан}}{CH_3—\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}—CH_3} + AgCl.$$

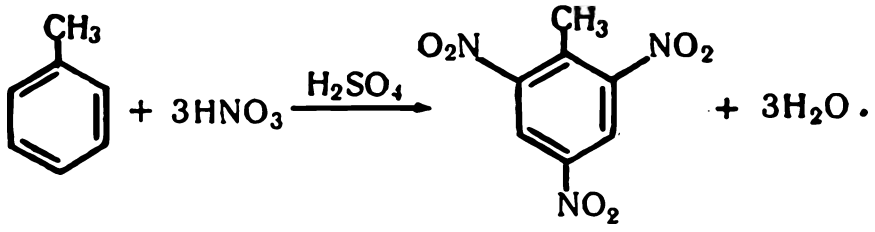
Нижче розглядаються деякі представники класу органічних нітросполук.

Нітрометан CH_3NO_2 — це безбарвна рідина, обмежено розчинна у воді. Нітрометан добувають нітруванням пропану в газовій фазі при високій температурі. При цьому відбувається деструкція вуглецевого ланцюга, нітрометан, що утворюється, виділяють із суміші нітросполук.

Нітрометан добре розчиняє багато органічних речовин, у тому числі жири і воски, тому використовується як розчинник. Його використовують також як добавку до ракетного палива та як сировину для синтезу інших органічних сполук.

Нітробензол $C_6H_5NO_2$ — безбарвна отруйна рідина, мало розчинна у воді. Застосовується як розчинник та як вихідна сировина для добування аніліну та інших азотовмісних речовин.

2,4,6-Тринітротолуол — безбарвна кристалічна речовина. Його добувають нітруванням толуолу сумішшю азотної і сірчаної кислот:

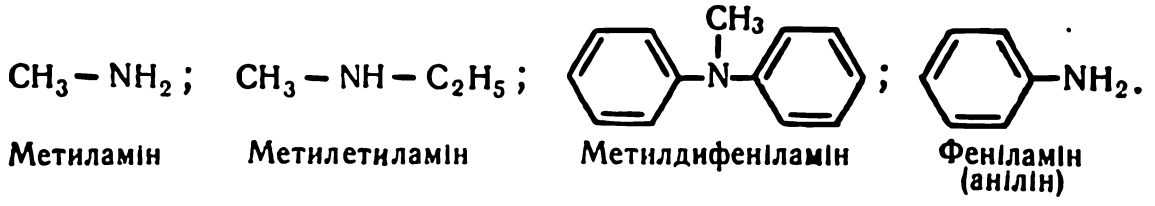


Нітротолуол називають також тротилом, або толом. Він є однією з найважливіших вибухових речовин, яка вибухає тільки від детонації (вибуху іншої речовини — детонатора).

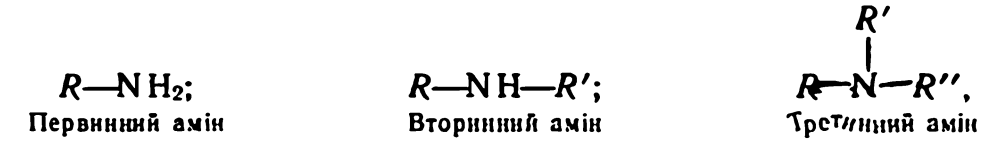
§ 29.2. АМІНИ

Амінами називаються органічні похідні аміаку, в якому один, два або всі три атоми водню заміщені на вуглеводневі радикали (насичені, ненасичені, ароматичні).

Назви амінів будують з назви вуглеводневого радикала з додаванням закінчення **-амін** або з назви відповідного вуглеводню з префіксом **аміно-**. Приклади:



Залежно від числа атомів водню, заміщених в аміаку на вуглеводневі радикали, розрізняють первинні, вторинні і третинні аміни:



де R, R', R'' — вуглеводневі радикали.

Первинні, вторинні і третинні аміни можна добути, здійснивши алкілування (введення алкільного радикала) аміаку. При цьому відбувається поступове заміщення атомів водню аміаку на радикали і утворюється суміш амінів:

$$NH_3 + CH_3I \rightarrow CH_3NH_2 + HI;$$
$$CH_3NH_2 + CH_3I \rightarrow (CH_3)_2NH + HI;$$
$$(CH_3)_2NH + CH_3I \rightarrow (CH_3)_3N + HI.$$

Звичайно в суміші амінів переважає один з них залежно від співвідношення вихідних речовин.

Для добування вторинних і третинних амінів можна використати реакцію амінів з галогеналкілами:

$$(CH_3)_2NH + C_2H_5Br \rightarrow (CH_3)_2NC_2H_5 + HBr.$$

Аміни можна добути відновленням нітросполук. Звичайно нітросполуки піддають каталітичному гідруванню воднем:

$$C_2H_5NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_2H_5NH_2 + 2H_2O.$$

Цей метод використовують у промисловості для добування ароматичних амінів.

Насичені аміни. За звичайних умов метиламін CH_3NH_2, диметиламін $(CH_3)_2NH$, триметиламін $(CH_3)_3N$ та етиламін $C_2H_5NH_2$ — гази з запахом, який нагадує запах аміаку. Ці аміни добре розчиняються у воді. Складніші аміни — рідини, вищі аміни — тверді речовини.

Для амінів характерні реакції приєднання, в результаті яких утворюються алкіламонійні солі. Наприклад, аміни приєднують галогеноводні:

$$C_2H_5NH_2 + HCl \rightarrow [C_2H_5NH_3]Cl;$$

Хлорид етиламонію

$$(CH_3)_2NH + HBr \rightarrow [(CH_3)_2NH_2]Br;$$

Бромід диметиламонію

$$(CH_3)_3N + HI \rightarrow [(CH_3)_3NH]I.$$

Йодид триметиламонію

Третинні аміни приєднують галогенопохідну вуглеводню з утворенням тетраалкіламонійних солей, наприклад:

$$(C_2H_5)_3N + C_2H_5I \rightarrow [(C_2H_5)_4N]I.$$

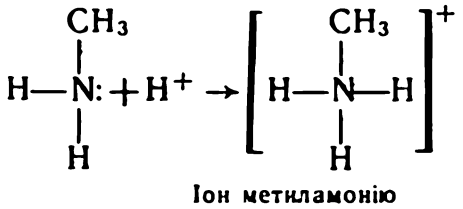
Йодид тетраетиламонію

Алкіламонійні солі розчинні у воді і в деяких органічних розчинниках. При цьому вони дисоціюють на іони:

$$[(C_2H_5)_4N]I \rightleftharpoons [(C_2H_5)_4N]^+ + I^-$$

В результаті водні і неводні розчини цих солей проводять електричний струм.

Хімічний зв'язок у алкіламонійних сполуках ковалентний, утворений за донорно-акцепторним механізмом (як і в іоні амонію, див. § 8.2):



Іон метиламонію

Як і аміак, у водних розчинах аміни виявляють властивості основ. У їх розчинах з'являються гідроксид-іони за рахунок утворення алкіламонійних основ:

$$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons [C_2H_5NH_3]^+ + OH^-.$$

Лужну реакцію розчинів амінів можна виявити за допомогою індикаторів.

Аміни горять на повітрі з виділенням CO_2, азоту і води, наприклад:

$$4(C_2H_5)_2NH + 27O_2 \rightarrow 16CO_2 + 2N_2 + 22H_2O.$$

Первинні, вторинні і третинні аміни можна розрізнити, використовуючи азотисту кислоту HNO_2. Під час взаємодії цієї кислоти з первинними амінами утворюється спирт і виділяється азот:

$$CH_3—NH_2 + HNO_2 \rightarrow CH_3—OH + N_2 + H_2O.$$

Вторинні аміни дають з азотистою кислотою нітрозосполуки, які мають характерний запах:

$$CH_3—NH—CH_3 + HNO_2 \rightarrow (CH_3)_2—N=NO + H_2O.$$

Третинні аміни не реагують з азотистою кислотою.

Анілін $C_6H_5NH_2$ є найважливішим ароматичним аміном. Це безбарвна оліїста рідина, яка кипить при температурі 184,4 °С.

Анілін був уперше добутий у XIX ст. російським хіміком-органіком М. М. Зініним, який використав реакцію відновлення нітробензолу сульфідом амонію $(NH_4)_2S$. У промисловості анілін добувають каталітичним гідруванням нітробензолу з використанням мідного каталізатора:

$$C_6H_5—NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{Cu} C_6H_5—NH_2 + 2H_2O.$$

Старий спосіб відновлення нітробензолу, який втратив промислове значення, полягав у використанні заліза як відновника при наявності кислоти.

За хімічними властивостями анілін багато в чому аналогічний насиченим амінам, однак порівняно з ними є більш слабкою основою, що обумовлено впливом бензольного ядра. Вільна електронна пара атома азоту, з наявністю якої пов'язані основні властивості, частково втягується в π-електронну систему бензольного ядра:

Зменшення електронної густини на атомі азоту знижує основні властивості аніліну. Анілін утворює солі лише з сильними кислотами. Наприклад, з хлороводневою кислотою він утворює хлорид феніламонію:

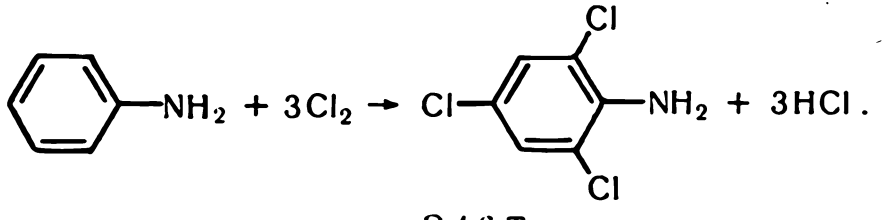
$$C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow [C_6H_5NH_3]Cl.$$

Азотиста кислота утворює з аніліном **діазосполуки**:

$$C_6H_5{-}NH_2 + NaNO_2 + 2HCl \rightarrow [C_6H_5{-}\overset{+}{N}{\equiv}N]Cl^- + NaCl + 2H_2O.$$

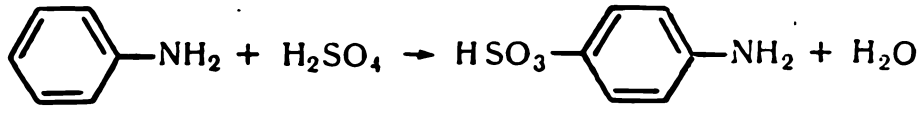
Діазосполуки, особливо ароматичні, мають велике значення в синтезі органічних барвників.

Деякі особливі властивості аніліну обумовлені наявністю в його молекулі ароматичного ядра. Так, анілін легко взаємодіє в розчинах з хлором і бромом, при цьому відбувається заміщення атомів водню в бензольному ядрі, які перебувають в *орто-* і *пара-* положеннях відносно аміногрупи:



2,4,6-Трихлоранілін

Анілін сульфується під час нагрівання з сірчаною кислотою, при цьому утворюється сульфанілова кислота:



Сульфанілова кислота — важливий проміжний продукт при синтезі барвників і лікарських препаратів.

Гідруванням аніліну при наявності каталізаторів можна добути циклогексиламін:

$$C_6H_5{-}NH_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{11}{-}NH_2.$$

Анілін використовують у хімічній промисловості для синтезу багатьох органічних сполук, у тому числі барвників і ліків.

Задачі

1. Масова частка вуглецю, водню і азоту у вторинному аміні дорівнює відповідно 61,0; 15,3 і 23,7 %. Визначте формулу аміну.

2. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

1-Нітропропан → Пропіламін → Хлорид метилпропіламонію.

3. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

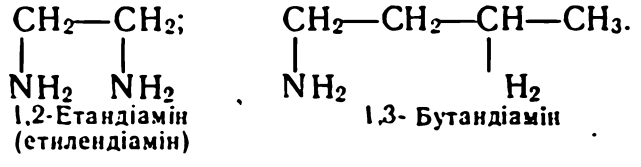
Метан → Ацетилен → Бензол → Нітробензол → Анілін → 2,4,6-Трибромanілін.

Зазначте умови їх перебігу.

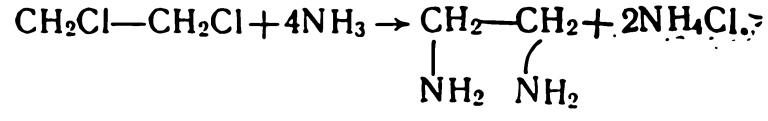
4. Яка маса бензолу потрібна для добування 279 кг аніліну, якщо вихід продукту становить 75 %? *Відповідь:* 312 кг.

§ 29.3. ДІАМІНИ

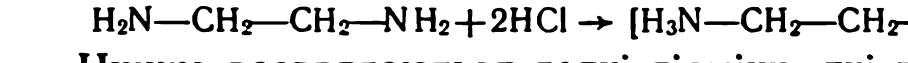
Д і а м і н и — органічні сполуки, що містять у молекулі дві аміногрупи. Назви діамінів будують аналогічно назвам амінів, але з додаванням закінчення **-діамін.** Приклади:



Діаміни добувають звичайно за реакцією дихлорпохідних алканів з аміаком:

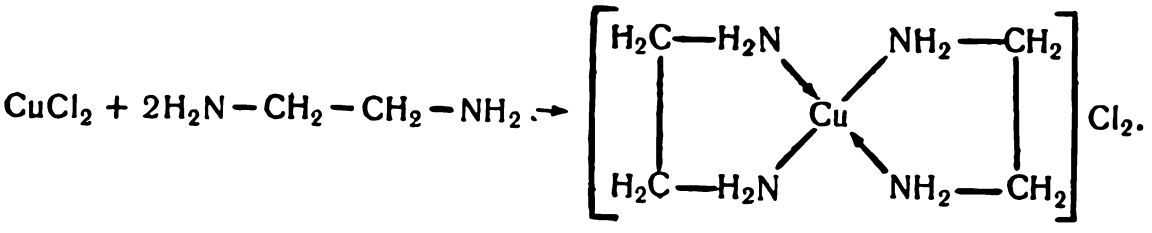


За хімічними властивостями діаміни аналогічні насиченим амінам, причому в реакціях можуть брати участь одночасно дві аміногрупи. Наприклад, діаміни утворюють солі з участю обох аміногруп:



Нижче розглядаються деякі діаміни, які використовуються в промисловості.

Етилендіамін $H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$ — безбарвна рідина, розчинна у воді. Утворює комплексні сполуки з багатьма металами, виступаючи в ролі ліганда, наприклад:



Етилендіамін застосовують як пестицид для боротьби з комахами, для синтезу інших органічних сполук.

Гексаметилендіамін, або 1,6-діаміногексан,

$H_2N—(CH_2)_6—NH_2$ — безбарвна тверда речовина. У промисловості його добувають з адипінової кислоти. Гексаметилендіамін застосовують у синтезі полімерів. Цей амін утворює сіль з адипіновою кислотою, яка при підвищеній температурі і під тиском зазнає поліконденсації:

$$H_2N—(CH_2)_6—NH_2 + HOOC—(CH_2)_4—COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow H_2N—(CH_2)_6—NH_2 \cdot HOOC—(CH_2)_4—COOH;$$
$$n\,H_2N—(CH_2)_6—NH_2 \cdot HOOC—(CH_2)_4—COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow [—NH—(CH_2)_6—NH—CO—(CH_2)_4—CO]_n + 2n\,H_2O.$$

З добутого полімеру виробляють синтетичне волокно — н а й л о н, а також виготовляють плівку та інші вироби.

§ 29.4. АМІДИ КИСЛОТ

А м і д и — азотовмісні похідні карбонових кислот, у яких гідроксил у карбонільній групі заміщений на аміногрупу NH_2. Загальна формула амідів кислот $R—C(=O)—NH_2$, де R — вуглеводневий радикал. Приклади амідів мурашиної, оцтової та пропіонової кислот:

$H—C(=O)—NH_2$; Формамід

$CH_3—C(=O)—NH_2$; Ацетамід

$C_2H_5—C(=O)—NH_2$. Пропіоамід

Найпростішим способом добування амідів є нагрівання амонійних солей карбонових кислот, наприклад:

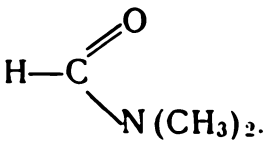
$$CH_3—C(=O)—ONH_4 \rightarrow CH_3—C(=O)—NH_2 + H_2O.$$

У розчинах кислот і лугів аміди гідролізуються, утворюючи кислоти або їхні солі, наприклад:

$$CH_3—C(=O)—NH_2 + KOH \rightarrow CH_3—COOK + NH_3.$$

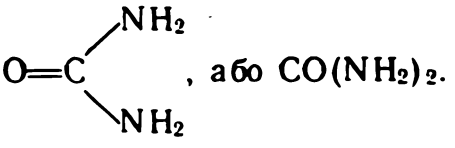
Розглянемо деякі найважливіші аміди.

Формамід $H—CO—NH_2$ — це безбарвна рідина, яка є дуже добрим розчинником неорганічних і органічних речовин. Як розчинник застосовують також похідну формаміду — N,N-диметилформамід:



У розчинах формаміду і диметилформаміду проводять полімеризацію багатьох ненасичених сполук.

Карбамід, або сечовина, є діамідом вугільної кислоти, його формула має вигляд

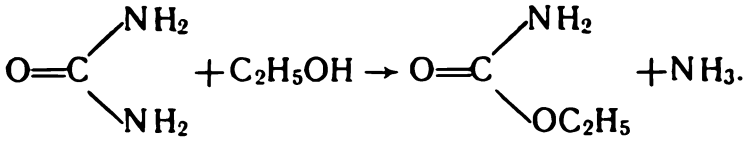


Це безбарвна кристалічна речовина, добре розчинна у воді.

Під час нагрівання з розчинами кислот або лугів карбамід гідролізується:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \xrightarrow{H^+ \text{ або } OH^-} CO_2 + 2NH_3.$$

Карбамід взаємодіє із спиртами, утворюючи уретани, наприклад, з етанолом утворюється етилуретан:

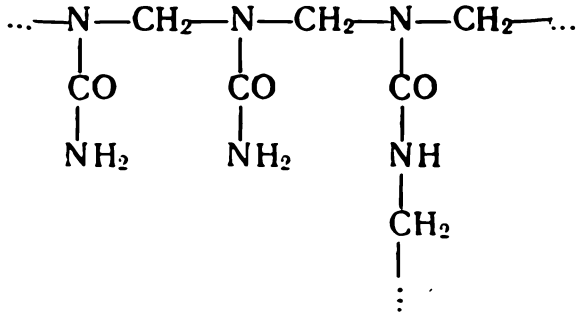


У промисловості карбамід добувають нагріванням аміаку з оксидом вуглецю (IV) при підвищеному тиску:

$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O.$$

Сечовина є цінним азотним добривом. Її також додають у корм худобі.

Сечовину використовують для добування пластмас — амінопластів шляхом сумісної поліконденсації з формальдегідом. Приблизна будова амінопластів:



З уретанів добувають поліуретани, які використовують для виробництва пластмас, еластомерів, клеїв, герметизуючих речовин.

§ 29.5. НІТРИЛИ

Нітрили, або ціаніди,— органічні сполуки складу $R—C\equiv N$, де R — вуглеводневий радикал (аліфатичний або ароматичний). Нітрили належать до похідних карбонових кислот, від яких і отримують назви. Приклади нітрилів оцтової, акрилової та бензойної кислот:

$CH_3—C\equiv N$; $CH_2=CH—C\equiv N$; $C_6H_5—C\equiv N$.

Ацетонітрил Акрилонітрил Бензонітрил

Нітрилом мурашиної кислоти можна вважати синильну (ціановодневу) кислоту HCN.

Найпростіші нітрили — безбарвні рідини. Вони є добрими розчинниками органічних речовин.

Нітрили гідролізуються при наявності кислот або лугів, утворюючи аміди кислот або кислоти, наприклад:

$$CH_3CN + H_2O \rightarrow CH_3CONH_2$$

або

$$CH_3CH + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + NH_3.$$

Каталітичним гідруванням нітрилів можна добути аміни (первинні):

$$CH_3—C\equiv N + 2H_2 \rightarrow CH_3—CH_2—NH_2.$$

Для добування нітрилів звичайно використовують реакцію між галогенопохідними вуглеводнів і ціанідом калію KCN або натрію NaCN:

$$CH_3I + KCN \rightarrow CH_3CN + KI.$$

Як вихідну речовину для синтезу нітрилів можна використовувати аміди кислот, які віддають воду під дією водовідбирних речовин, наприклад P_2O_5:

$$CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—NH_2 + P_2O_5 \rightarrow CH_3—C\equiv N + 2HPO_3.$$

Нижче розглядаються найважливіші нітрили.

Ацетонітрил CH_3CN — безбарвна рідина з приємним запахом. *Отруйний,* проте токсичність його менша, ніж токсичність синильної кислоти HCN та її солей.

Ацетонітрил добре розчиняє багато неорганічних і органічних речовин, полімери, тому його використовують як розчинник. Ацетонітрил застосовують також для розділення деяких органічних речовин методом екстракції.

Акрилонітрил $CH_2=CH—CN$ — нітрил акрилової кислоти. Це безбарвна рідина, розчиняється у воді. У промисловості акрилонітрил добувають у великих кількостях окислювальним амонолізом (дія аміаку і кисню) пропілену:

$$2CH_2{=}CH{-}CH_3 + 2NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2CH_2{=}CH{-}CN + 6H_2O.$$

Менше значення має метод, заснований на приєднанні синильної кислоти до ацетилену:

$$CH{\equiv}CH + HCN \rightarrow CH_2{=}CH{-}CN.$$

Акрилонітрил — важливий мономер у синтезі багатьох полімерів. Полімеризацією його добувають поліакрилонітрил:

$$n CH_2{=}CH{-}CN \rightarrow \left(-CH_2{-}\underset{\displaystyle CH}{\underset{|}{CH}}{-} \right)_n,$$

з якого виробляють синтетичне волокно н і т р о н. З цього волокна виготовляють синтетичні трикотажні тканини, хутра.

Важливе практичне значення мають різні співполімери акрилонітрилу: зі стиролом, метилметакрилатом, бутадієном. Співполімеризацією акрилонітрилу з бутадієном-1,3 добувають бутадієн-нітрильний каучук, до складу якого входить 20—40 % акрилонітрилу. З цих каучуків добувають стійку проти спрацювання та теплостійку гуму.

§ 29.6. АМІНОКИСЛОТИ

А м і н о к и с л о т и — це органічні сполуки, до складу яких входять дві функціональні групи: карбоксильна — COOH і аміногрупа — NH_2.

Назви амінокислот за замісниковою номенклатурою будують з назви кислоти з префіксом **аміно-**; положення аміногрупи зазначають цифрою звичайно прийнятим способом. Приклади:

$$\overset{3}{C}H_3{-}\overset{2}{\underset{|}{C}}H{-}\overset{1}{C}OOH;$$
$$NH_2$$

2-Амінопропанова кислота

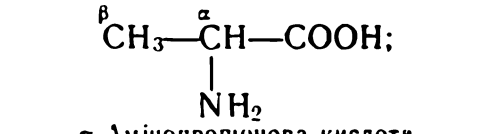
$$\overset{5}{C}H_3{-}\overset{4}{\underset{|}{C}}H{-}\overset{3}{\underset{|}{C}}H{-}\overset{2}{C}H_2{-}\overset{1}{C}OOH.$$
$$H_2N \quad CH_3$$

4-Аміно-3-метилпентанова кислота

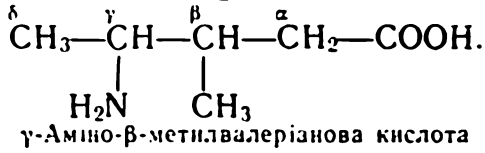
Для амінокислот широко поширені раціональні назви. При побудові таких назв вуглецеві атоми молекулярного

ланцюга позначають грецькими літерами (α, β, γ, δ...), починаючи з атома вуглецю, сполученого з COOH-групою.

Побудову таких назв можна спостерігати з таких прикладів:

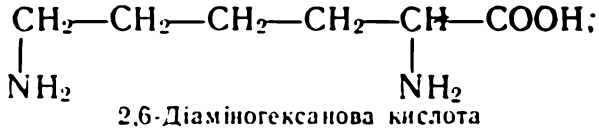


α-Амінопропіонова кислота

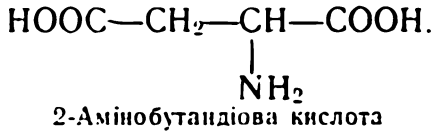


γ-Аміно-β-метилвалеріанова кислота

Є амінокислоти, що містять дві або кілька аміногруп і карбоксильних груп, наприклад:



2,6-Діаміногексанова кислота

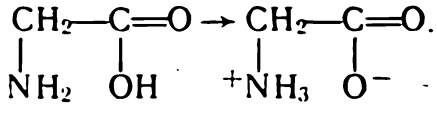


2-Амінобутандіова кислота

Властивості. Амінокислоти являють собою кристалічні речовини. Більшість амінокислот добре розчинні у воді.

Особливості хімічних властивостей цих сполук обумовлені одночасною наявністю в молекулах двох функціональних груп.

1. Утворення внутрішніх солей. Карбоксильна група, що входить до складу амінокислот, має кислотні властивості (може відщеплювати протон), аміногрупа — основні властивості (може приєднувати протон). За рахунок взаємодії цих двох груп амінокислоти можуть утворювати внутрішні солі, наприклад:



Ця властивість амінокислот пояснює причину відсутності кислої або лужної реакції розчинів цих сполук.

2. Утворення солей з лугами або кислотами. Амінокислотам властива амфотерність; вони можуть реагувати як з лугами, так і з неорганічними кислотами, утворюючи солі.

Наприклад, амінооцтова кислота дає з лугами сіль, типову для кислот (заміна водню в гідроксильній групі на катіони металу), а в реакції з кислотою утворюється алкіламонійна сіль, характерна для амінів:

$$H_2N—CH_2—COOH + KOH \rightarrow H_2N—CH_2—COOK + H_2O;$$

$$H_2N—CH_2—COOH + HCl \rightarrow [H_3\overset{+}{N}—CH_2—COOH]Cl^-.$$

Хлороводнева сіль амінооцтової кислоти

3. Утворення складних ефірів. Зі спиртами амінокислоти, як усі карбонові кислоти, утворюють складні ефіри, наприклад:

$$H_2N—CH_2—COOH + C_2H_5OH \xrightarrow{H^+} H_2N—CH_2—COO—C_2H_5.$$

4. Декарбоксилування. Під час нагрівання амінокислот відбувається втрата ними карбоксильної групи і утворюються аміни:

$$H_2N—CH_2—COOH \rightarrow H_2NCH_3 + CO_2.$$

5. Алкілування амінокислот. Як і аміни, амінокислоти можуть взаємодіяти з галогенопохідними вуглеводнів з поступовим заміщенням атомів водню в NH_2-групі на алкільний радикал:

$$H_2N—CH_2—COOH + CH_3Cl \rightarrow CH_3NH—CH_2—COOH + HCl;$$

$$CH_3NH—CH_2—COOH + CH_2Cl \rightarrow (CH_3)_2N—CH_2—COOH + HCl.$$

6. Утворення пептидів. α-Амінокислоти можуть сполучатися одна з одною в результаті взаємодії карбоксильної групи і аміногрупи окремих молекул, наприклад:

$$H_2N—CH_2—COOH + H_2N—CH_2—COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow H_2N—CH_2—CO—NH—CH_2—COOH + H_2O.$$

Сполука, яка утворюється, називається пептидом. Розрізняють дипептиди (молекула складається з двох залишків амінокислот), трипептиди (з трьох залишків амінокислот) і т. д., поліпептиди. Групу —CO—NH— називають пептидною.

Амінокислоти білків. Як було зазначено вище, деякі амінокислоти можна добути з природних сполук — білків. Таких амінокислот понад двадцять, усі вони є α-амінокислотами. Найважливіші амінокислоти білків наведені в табл. 29.1.

Добування і застосування. Амінокислоти добувають дією аміаку на галогенозаміщені карбонові кислоти, наприклад:

$$CH_3—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}—COOH + 2NH_3 \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH + NH_4Cl.$$

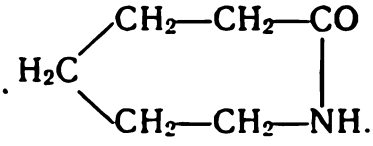
Амінокислоти виділяються також під час гідролізу природних сполук — білків.

Велике промислове значення має 6-аміногексанова кислота $H_2N—(CH_2)_5—COOH$, з якої виробляють важливий синтетичний полімер — капрон. Вихідна сировина для

Таблиця 29.1. **Деякі амінокислоти білків**

Формула	Назва		
	за замісниковою номенклатурою	за раціональною номенклатурою	тривіальна
$H_2N—CH_2—COOH$	Аміноетанова кислота	Амінооцтова кислота	Гліцин, глікокол
$CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}—COOH$	2-Амінопропанова кислота	α-Амінопропіонова кислота	α-Аланін
$CH_3—\underset{\displaystyle H_3C}{\underset{\vert}{CH}}—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}—COOH$	2-Аміно-3-метилбутанова кислота	α-Аміноізовалеріанова кислота	Валін
$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}—CH_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}COOH$	2-Аміно-4-метилпентанова кислота	α-Аміноізокапронова кислота	Лейцин
$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle H_3C}{\underset{\vert}{CH}}—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}—COOH$	2-Аміно-3-метилпентанова кислота	α-Аміно-β-метил-β-етилпропіонова кислота	Ізолейцин
$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}—COOH$	2-Аміно-2-гідроксибутанова кислота	α-Аміно-β-гідроксимасляна кислота	Треонін
$\underset{\displaystyle SH}{\underset{\vert}{CH_2}}—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}—COOH$	2-Аміно-3-тіопропанова кислота	α-Аміно-β-тіопропіонова кислота	Цистеїн
$\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH_2}}—(CH_2)_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}—COOH$	2,6-Діаміногексанова кислота	α,ε-Діамінокапронова кислота	Лізин
$HOOC—CH_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}—COOH$	2-Амінобутандіова кислота	α-Аміноянтарна кислота	Аспарагінова кислота

добування капрону — капролактам, який являє собою внутрішній амід цієї кислоти:



Під час полімеризації капролактаму утворюється поліамід складу $[—NH—(CH_2)_5—CO—]_n$. Цей полімер роз-

плавляють і пропускають крізь отвори (фільєри) для витягування волокон. Капронове волокно має високу міцність. З капрону виготовляють також плівку, деталі механізмів, електроізолятори.

Поліконденсацією ω-аміноенантової кислоти $H_2N—(CH_2)_6—COOH$ добувають інший синтетичний поліамід — енант $—NH—(CH_2)_6—CO—)_n$, який за властивостями аналогічний капрону.

α-Амінокислоти білків необхідні людині і тваринам для синтезу білків у організмі. Ці речовини обов'язково входять до складу харчових продуктів. Багато амінокислот міститься в лікарських препаратах.

Задачі

1. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

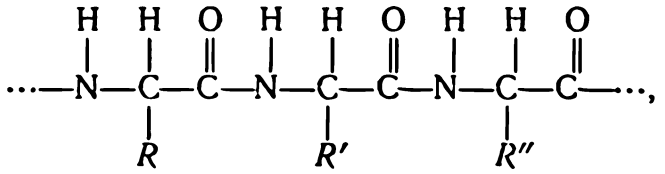
$$CH_3COOH \rightarrow X \rightarrow \text{Амінооцтова кислота} \rightarrow (CH_3)_2NCH_2COOH.$$
$$\downarrow$$
$$\text{Метиламін}$$

Назвіть речовину *X*.

2. Амінооцтову кислоту добуто з 24 г оцтової кислоти з виходом 60 %. Який об'єм розчину з масовою часткою гідроксиду натрію 15 % (густина 1,16 г/мл) потрібен для нейтралізації добутої амінооцтової кислоти? *Відповідь*: 77,2 мл.

§ 29.7. БІЛКИ

Білками називають природні полімерні речовини, які складаються із залишків α-амінокислот (див. табл. 29.1). Амінокислоти в білках сполучені пептидними зв'язками C—N. Структуру ланцюга такого білкового полімеру можна подати так:



де *R*, *R′*, *R″* — бічні радикали однакових або різних α-амінокислот.

Число залишків амінокислот, які входять до пептидного ланцюга, буває дуже значним, тому відносні молекулярні маси білків можуть досягати кількох мільйонів.

До поширених білків належать альбумін (міститься в курячих яйцях), гемоглобін (у крові людини), казеїн (у коров'ячому молоці), міоглобін та міозин (у м'язах). Білки є одними з найважливіших біологічних речовин: вони необхідні для життєдіяльності організмів.

Серед білків виділяють прості білки, або протеїни, пептидні ланцюги яких створюються тільки α-аміно-

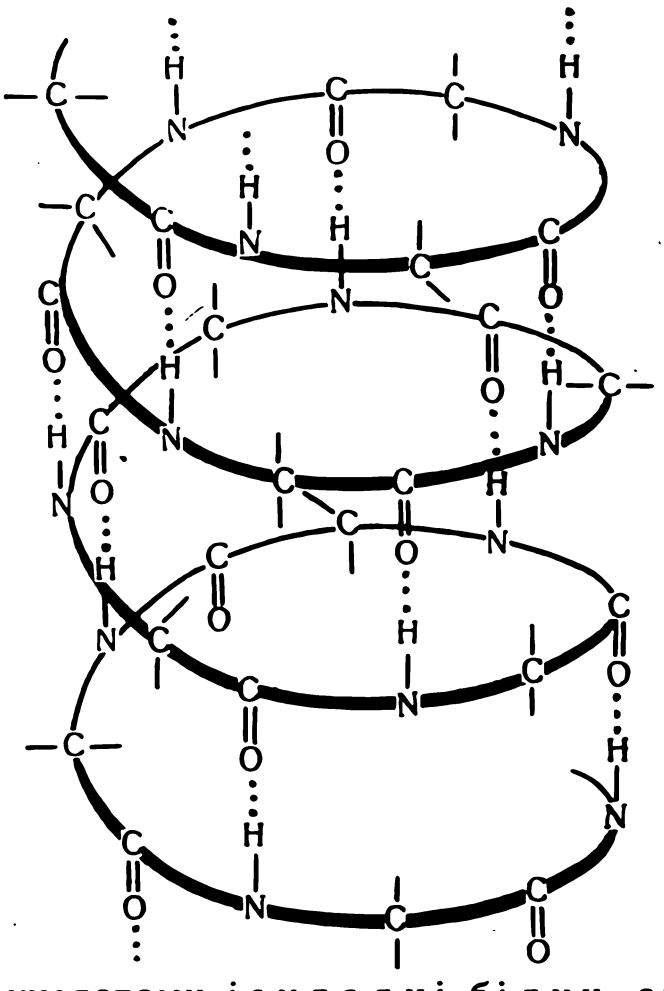
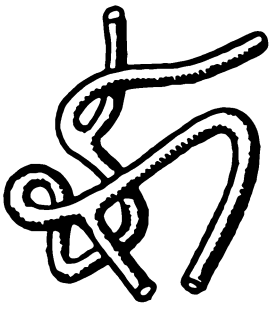


Рис. 29.1. α-Спіраль білка

Рис. 29.2. Просторове розміщення α-спіралі (третинна структура білка)



кислотами, і с к л а д н і б і л к и, а б о п р о т е ї д и, які складаються із залишків α-амінокислот та небілкових речовин.

Структура білка. Сучасні експериментальні методи дали змогу встановити структуру природних білків. Розрізняють первинну, вторинну, третинну і четвертинну структури білка.

П е р в и н н а с т р у к т у р а б і л к а — це структура пептидного ланцюга, тобто амінокислотний склад і послідовність черговості залишків амінокислот у ланцюгу білкової молекули.

Пептидний ланцюг має певну просторову форму, яка становить в т о р и н н у с т р у к т у р у б і л к а. У природних білках пептидний ланцюг має форму спіралі, звичайно її називають α-спіраллю. Спіралеподібна форма молекули зберігається за рахунок виникнення водневих зв'язків між атомами водню і кисню в пептидній групі, які розміщуються між витками спіралі (рис. 29.1).

У свою чергу, α-спіраль може займати певне положення в просторі, яке визначає т р е т и н н у с т р у к т у р у б і л к а. На рис. 29.2 показаний фрагмент просторового розміщення спіралеподібної молекули одного з білків. Таке положення білкової молекули також пов'язане з наявністю водневих зв'язків. Білкові молекули, які мають певне просторове розміщення (третинну структуру), називають г л о б у л а м и.

Під четвертинною структурою білка розуміють просторове розташування самих глобул.

Свою біологічну функцію білки виконують при умові, що зберігаються вторинна і третинна структури. Руйнування третинної і вторинної структур називається денатурацією білка. При денатурації зберігається тільки первинна структура білка, тобто пептидний ланцюг. Денатурацію білків може викликати дія хімічних речовин (кислот, лугів, спиртів, ацетону), нагрівання, підвищений тиск, радіоактивне опромінення.

Хімічні властивості. Важливою властивістю білків є здатність їх до гідролізу під дією кислот або біологічно активних речовин — ферментів. В результаті гідролізу руйнуються пептидні ланцюги білків і утворюється суміш α-амінокислот. Під час гідролізу протеїдів крім амінокислот утворюються і інші речовини.

Для білків характерні кольорові реакції, за допомогою яких здійснюють якісний хімічний аналіз білків:

а) біуретова реакція — дія на білок розчину лугу і розчину сульфату міді (II), при цьому розчин набуває фіолетового забарвлення;

б) ксантопротеїнова реакція (для білків, що містять бензольні ядра) — дія концентрованої азотної кислоти з появою жовтого забарвлення. При добавлянні лугу жовте забарвлення змінюється на оранжеве;

в) цистеїнова реакція (для білків, що містять сірку) — кип'ятіння розчину білка з ацетатом свинцю (II) з появою чорного забарвлення;

г) реакція Міллона (для білків, що містять фрагменти фенолу) — кип'ятіння розчину білка з реактивом Міллона [розчином, який містить $Hg(NO_3)_2$ і HNO_2] з появою червоного забарвлення;

д) реакція з нітропрусидом натрію (для білків, що містять групи —SH), з яким білки дають червоне забарвлення в аміачному середовищі.

Добування і застосування. Білки виділяють переважно з рослин і тварин. Ведуться роботи з штучного добування білкових речовин. Так, синтезовані білки інсулін і рибонуклеаза.

Білки є необхідним компонентом харчових продуктів. У процесі приготування їжі (кип'ятіння, смаження тощо) вони звичайно денатуруються: в такому вигляді вони легше перетравлюються. Білки, які людина вживає з їжею, зазнають гідролізу. Амінокислоти, що утворилися, йдуть на побудову білків організму.

Білки входять до складу багатьох лікарських препаратів.

ДОДАТКИ

1. Фізико-хімічні величини

Назва величини	Позначення	Одиниці
Активність	a	моль/л
Вихід продукту (масова частка)	η	—
Відносна атомна маса	A_r	—
Відносна густина:		
за воднем	D_{H_2}	—
за повітрям	$D_п$	—
Відносна молекулярна маса	M_r	—
Водневий показник	pH	—
Гідроксильний показник	pOH	—
Густина	ρ	кг/м^3, г/мл
Електродний потенціал	E	В
Заряд ядра (відносний), порядковий номер елемента	Z	
Зміна ентальпії	ΔH	Дж
Іонний добуток води	$K_в$	—
Кількість речовини	n	моль
Коефіцієнт активності	$f a$	
Константа дисоціації	$K_д$	—
Константа нестійкості	$K_н$	—
Маса	m	кг
Масова концентрація	ρ	кг/м^3, г/л
Масова частка	ω	—
Молярна концентрація	c	моль/л
Молярна маса	M	г/моль
Молярна частка	x	—
Молярний об'єм газу	$V_м$	л/моль
Об'єм	V	л, м^3
Об'ємна частка	φ	—
Ступінь дисоціації	α	—
Температура	T, t	К, °С
Тиск	p	Па
Фактор еквівалентності	$f_{екв}$	—
Час	τ	с
Число структурних одиниць речовини	N	—
Швидкість реакції	v	моль/(л·с)

2. Відносні атомні маси хімічних елементів

Наведено заокруглені значення, рекомендовані для розв'язування задач

Елемент	Символ	A_r	Елемент	Символ	A_r
Азот	N	14	Марганець	Mn	55
Алюміній	Al	27	Мідь	Cu	64
Аргон	Ar	40	Миш'як	As	75
Барій	Ba	137	Молібден	Mo	96
Берилій	Be	9	Натрій	Na	23
Бор	B	11	Неон	Ne	20
Бром	Br	80	Нікель	Ni	59
Ванадій	V	51	Ніобій	Nb	93
Вісмут	Bi	209	Олово	Sn	119
Водень	H	1	Платина	Pt	195
Вольфрам	W	184	Ртуть	Hg	201
Вуглець	C	12	Рубідій	Rb	85,5
Галій	Ga	70	Свинець	Pb	207
Гафній	Hf	178,5	Селен	Se	79
Гелій	He	4	Сірка	S	32
Германій	Ge	73	Скандій	Sc	45
Залізо	Fe	56	Срібло	Ag	108
Золото	Au	197	Стронцій	Sr	188
Індій	In	115	Сурма	Sb	122
Ітрій	Y	89	Талій	Tl	204
Йод	I	127	Тантал	Ta	181
Кадмій	Cd	112	Телур	Te	128
Калій	K	39	Титан	Ti	48
Кальцій	Ca	40	Уран	U	238
Кисень	O	16	Фосфор	P	31
Кобальт	Co	59	Фтор	F	19
Кремній	Si	28	Хлор	Cl	35,5
Криптон	Kr	84	Хром	Cr	52
Ксенон	Xe	131	Цезій	Cs	133
Лантан	La	139	Цинк	Zn	65
Літій	Li	7	Цирконій	Zr	91
Магній	Mg	24			

3. Розчинність основ і солей у воді

Катіони	Аніони												
	OH^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}	CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}	CH_3COO^-
NH_4^+	—	р	р	р	р	—	р	р	р	р	р	—	р
Na^+, K^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Mg^{2+}	м	н	р	р	р	р	н	р	р	н	н	н	р
Ca^{2+}	м	н	р	р	р	м	н	м	р	н	н	н	р
Ba^{2+}	р	м	р	р	р	р	н	н	р	н	н	н	р
Al^{3+}	н	м	р	р	р	—	—	р	р	н	—	н	м
Cr^{3+}	н	н	р	р	р	—	—	р	р	н	—	н	р
Zn^{2+}	н	м	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Mn^{2+}	н	м	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Co^{2+}, Ni^{2+}	н	р	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Fe^{2+}	н	н	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Fe^{3+}	н	н	р	р	р	—	—	р	р	н	н	н	р
Cd^{2+}	н	р	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Hg^{2+}	—	—	р	м	н	н	н	н	р	н	н	—	р
Cu^{2+}	н	н	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Ag^+	—	р	н	н	н	н	н	м	р	н	н	н	р
Sn^{2+}	н	р	р	р	р	н	—	р	—	н	—	—	р
Pb^{2+}	н	н	м	м	н	н	н	н	р	н	н	н	р

«р» — розчиняється (в 100 г води розчиняється понад 1 г речовини); «м» — мало розчиняється (в 100 г води розчиняється від 0,1 г до 1 г речовини); «н» — практично не розчиняється (в 100 г води розчиняється менш як 0,1 г речовини); «—» — речовина не існує або розкладається водою.

4. Відносні електронегативності за шкалою Полінга (у перерахунку Олреда)

Період	Групи									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H 2,20									He —
2	Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98			Ne —
3	Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16			Ar —
4	K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,80	Co 1,88	Ni 1,91
	Cu 1,90	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96			Kr —
5	Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,60	Mo 2,16	Tc 1,90	Ru 2,28	Rh 2,20	Pd 2,20
	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,10	I 2,66			Xe —
6	Cs 0,79	Ba 0,89	La 1,10	Hf 1,30	Ta 1,50	W 2,36	Re 1,90	Os 2,20	Ir 2,20	Pt 2,28
	Au 2,54	Hg 2,00	Tl 2,04	Pb 2,33	Bi 2,02	Po 2,00	At 2,20			Rn —

5. Ряд стандартних електродних потенціалів

Електрод		$E°$, В	Електрод		$E°$, В
окислена форма	відновлена форма		окислена форма	відновлена форма	
Li^+	Li	—3,05	Cd^{2+}	Cd	—0.40
K^+	K	—2,93	Co^{2+}	Co	—0.28
Ba^{2+}	Ba	—2.91	Ni^{2+}	Ni	—0.25
Ca^{2+}	Ca	—2.87	Sn^{2+}	Sn	—0,14
Na^+	Na	—2.71	Pb^{2+}	Pb	—0,13
Mg^{2+}	Mg	—2,36	$2H^+$	H_2	0
Al^{3+}	Al	—1,66	Cu^{2+}	Cu	0,34
Mn^{2+}	Mn	—1,18	Hg_2^{2+}	2Hg	0,79
Zn^{2+}	Zn	—0,76	Ag^+	Ag	0,80
Cr^{3+}	Cr	—0,74	Pt^{2+}	Pt	1,20
Fe^{2+}	Fe	—0,44	Au^{3+}	Au	1.50

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

Агат 156
Адсорбент 151, 158
Адсорбція 151, 152
Азбест 156, 158
Азот 125—128, 144, 145, 314
Акрилонітрил 400, 401
Актиній 230—232
Акумулятори 185, 186
Акцептор 44, 271
Алкадієни 282, 299—301
Алкани 271—282, 316
Алкени 282—294
Алкіли 275—277
Алкілування 288, 307, 324, 393, 403
Алкіни 282, 294—298
Алкоголяти 331
Алмаз 147, 148, 151
Алотропія 8
Алюміній 95, 196, 200—206
Алюмосилікати 156, 158, 200
Алюмотермія 171, 201
Альдегіди 332, 344—353
Амальгами 228, 230
Аміак 95, 128—131, 136, 138
Амілоза 388, 389
Амілопектин 388, 389
Аміни 393—396
Амінокислоти 401—405
Амофос 142
Амфоліти 71
Анілін 395, 396
Аніоніти 85
Антифризи 337
Антрацен 314
Аргон 91, 92
Астат 101
Ацетилен 209
Ацетонітрил 400

Бабіт 164
Барій 207—212
Бензальдегід 353
Бензин 317, 319
Бензол 267, 304—309
Берилій 207—212
Берлінська лазур *див. Турнбулева синь*
Бертоліди 16
Білки 403, 405—407
Бор 145, 196—200
Борани 198
Бориди 198
Бром 101—105
Броміди 106, 109
Бромоводень 105
Бронза 164, 224
Бура 197, 199, 200
Бутадієн-1,3 299—301

Валентність 47, 48, 264
Ванадій 236—238
Вапно 109, 212
Вапняк 148, 155, 159, 161, 208, 255
Відновлення 50—52
Відновники 50, 54—56, 94, 106, 116, 130
Вісмут 125, 142—144
Вода 95—98
  аміачна 129, 138
  бромна 102, 286, 297
  важка 96
  вапняна 154, 212
  іонний добуток 76
  йодна 102
  сірководнева 117
  тверда 213, 382
  хлорна 102
Водень 92—95, 145
Водневий показник 76, 77
Вольфрам 170, 174, 240, 244, 245
Вугілля 147, 149, 151
  активоване 151, 152
  деревне 149, 152
  кам'яне 156
Вуглеводи 383—390
Вуглеводні 269
  ароматичні 304—314, 316
  галогенопохідні 321—328
  насичені 271—282
  номенклатура 275—277
  фторпохідні 327, 328
Вуглець 145, 147—156

Газ(и)
  благородні 91, 92, 145
  бурий 133
  випалювальний 122
  водяний 152
  вуглекислий 153, 156
  генераторний 152
  горючі 314—316
  доменний 256
  електронний 46
  зріджені 320
  коксовий 315
  нафтопереробки 315

попутні (нафтові) 314
природний 95, 156, 279, 314—316
чадний 152
Галій 196, 206, 207
Галогени 100—105, 145
Галогеніди 102, 175
Галогеноводні 105, 106, 286
Галогенопохідні 321—328
властивості 323, 324
ізомерія 322
Галогенування 278, 286, 297, 300, 307
Галуни
алюмокалієві 123, 202, 206
хромокалієві 244
Гас 317, 321
Гафнатати 235
Гафній 232, 235, 236
Гексози 383
Гелій 91, 92
Гематит 168, 250
Гемоглобін 405
Германій 147, 161—164
Гідратація 59, 287, 297
Гідрати 59
Гідриди 94
Гідроліз 324, 377, 381, 389, 390, 407
Гідрування 286, 296, 300, 308
Гіпохлорити 107, 109
Гіпс 114, 123, 208
Глауберова сіль *див. Мірабіліт*
Глина 156, 160
Гліколі 334
Гліцерин (и) 334—336, 379, 380
Глюкоза 384—390
Глюкозиди 385
Графіт 147—149, 151
Гума 151, 303

Дальтоніди 16
Дейтерій 93, 96
Декстрини 389
Дивініл *див. Бутадієн-1,3*
Диметилкетон *див. Ацетон*
Диметилтерефталат 378, 379
Дисахариди 387
Дисоціація
води 75, 76
електролітична 65
кислот 69, 70
константа 73
основ 70
солей 71
ступінь 68, 69
Дистиляція 97, 172
Дихромати 242, 243
Діазосполуки 396
Діаміни 397, 398
Добрива
азотні 138
калійні 218
фосфорні 141, 142
Донор 44, 271
Дуралюмін 205

Еластомери 302
Електрод(и) 179—182
водневий 180
окислювально-відновний 180
стандартні 181
Електроліз 186—191, 203
Електроліти 65
сильні 74, 75
слабкі 72—74
Електрон 26
Електронегативність 38, 39
Елемент(и)
гальванічний 181, 183, 184
Даніеля — Якобі 184
радіоактивні 232
розсіяні 124
паливні 185
хімічні 9, 10, 12, 23, 24
Ельбор 199
Емалі 164
Енант 405
Етан 264, 272, 273, 314
Етанол 265, 331, 333
Етен *див. Етилен*
Етерифікація 376, 380, 385
Етилен 264, 282—289
Етиленгліколь 335, 336, 343
Ефір(и)
складні 331, 335, 362, 375—379, 385, 403
петролейний 320
прості 329, 342, 343

Жири 335, 379—381

Закон
Авогадро 16, 17
еквівалентів 19
збереження маси 14, 15
періодичний 23—26, 37
сталості складу 15, 16
Залізо 170, 249—254
Зв'язок хімічний 39—49
водневий 46, 47, 96
довжина 42
енергія 42
іонний 44, 45

ковалентний 39—44, 128, 166, 294
металічний 45, 46
пі (π-) 127, 283
сигма (σ-) 127, 283
у комплексних сполуках 165, 166
Золото 174, 222, 225, 226

Ізомери
орто-, мета-, пара- 310
структурні 274
цис-, транс- 285
Ізомерія 265, 274, 284, 322, 330, 354
Ізопрен 301, 302
Ізотопи 10, 36
Інгібітори 21, 196
Індикатори 78
Індій 196, 206, 207
Ініціатори 290, 291
Інсектициди 144
Іон(и) 7, 45
гідратовані 67
гідроксонію 67
електронні формули 35
прості 66
складні 66
сольватовані 67
Іоніти 85
Іридій 249, 260, 261
Ітрій 230—232

Йод 101—105, 109
Йодиди 106
Йодоводень 105

Кадмій 226, 228—230
Калій 214—220
Каломель 230
Кальцій 207—213
Каолін 156, 158
Капролактам 404
Капрон 403
Карбамід 138, 263, 399
Карбіди 150
Карбін 148, 149
Карбонати 154
Карбонові кислоти 358—373
ароматичні 369, 370
— бензойна 369, 370
— саліцилова 370
ароматичні двохосновні 372, 373
— терефталева 373
— фталева 373
насичені двохосновні 370—372
— адипінова 372
— щавлева 370—372
насичені одноосновні 358—365
— мурашина 364
— оцтова 364, 365
— пальмітинова 365
— стеаринова 365
ненасичені одноосновні 367—369
— акрилова 368
— кротонова 368
— метакрилова 368
— олеїнова 367, 368
Карботермія 150, 170
Каталізатори 21
Катіоніт(и) 85, 213
Каучук(и) 301, 302
натуральний 302
синтетичний 303
Кварц 156
Кераміка 157—159
Кетони 332, 354—357
Кисень 103, 110—114, 145
Кислота (и)
азотна 133—137
борна 198, 199
бромоводнева 105, 106
вольфрамова 244
вугільна 153, 154
йодоводнева 105, 106
карболова 337
кремнієва 157, 158
Льюїса 88
метафосфорна 140
миш'якова 143
миш'яковиста 143
молібденова 244
ортофосфорна 140
ренієва 248
селенова 125
сірководнева 116
сірчана 116, 118—123
сірчиста 118
сульфанілова 396
телурова 125
тіоціанова 150
фосфориста 140
фтороводнева (плавикова) 105, 106
хлориста 107
хлорна 108
хлорнувата 107
хлороводнева (соляна) 105, 106, 109
хромова 242
ціановоднева (синильна) 150

Кіновар 114, 228
Клатрати 92
Кобальт 249, 259, 260
Кокс 140, 149, 255
Константан 224
Концентрація
масова 62
молярна 61
нормальна 62, 63
Корозія 112, 192—196
Корунд 200, 205
Крезоли 340
Крейда 155, 208
Крекінг 279, 318
Кремнезем 156, 157, 160
Кремній 145, 147, 156, 157
Криптон 91, 92
Кришталь 160, 164
Кріоліт 101, 109, 200, 203, 206
Крохмаль 388, 389
Ксенон 91, 92
Купорос(и) 123
залізний 254
мідний 223
нікелевий 260
Курчатовій 232

Лавсан 373, 379
Лантан 230—232
Лантаноїди 230—232
Латуні 225, 228
Легування 195
Ліганди 165
Лігроїн 317
Ліпіди 379
Літій 174, 214—219
Луги 220

Магналін 205
Магнезит 208
Магнетит 168, 250
Магній 207—213
Мазут 317
Манганін 224, 248
Марганець 245—248
Маса
еквівалентна 19
молекулярна 9, 10
молярна 10, 11
Метали 144—147, 167—172
благородні 175, 225, 261
високої чистоти 171
лужні 214—220
лужно-земельні 208
платинові 261
властивості 173—177
Металіди *див. Сполуки інтерметалічні*
Металотермія 171
Метан 95, 271, 314
Метанол 331, 333
Метод(и)
гідрометалургійний 171
електронного балансу 52—54
електрорафінування 171, 191, 204
кумольний 339
магнітної сепарації 169
напівреакцій 83—85
піроелектрометалургійний 171
цементації 171
Мила 381, 382
Миш'як 125, 142—145
Мідь 178, 222—225
Мірабіліт 114, 123, 214
Молібден 170, 240, 244
Молібденіт 244
Моль 10, 11
Моносахариди 383—386

Найлон 372, 398
Натрій 214—220
Нафта 102, 147, 156, 279, 308, 316—319
Нафталін 313
Неелектроліти 66
Нейзільбер 224, 228
Нейтрон 35
Неметали 144—147
Неодим 232
Неон 91, 92
Нептуній 232
Нефелін 156, 158
Нікель 170, 249, 259, 260
Нільсборій 236
Ніобій 236, 238—240
Нітрати 133, 137, 138
Нітриди 128
Нітрили 363, 400, 401
Нітрити 133, 137
Нітросполуки 391—393
Нітрування 278, 306, 307, 392
Ніхром 260

Озон 103, 111, 113
Озоніди 114
Окислення 50—52, 279, 288, 297
Окислювачі 50, 51, 54—56, 104, 109, 112, 113, 134
Оксалати 372
Оксими 348

Оксосинтез 349
Оксосолі 143, 234, 235
Олеум 123
Олефіни *див. Алкени*
Олігосахариди 383, 387
Олії 380
Олово 147, 161—164, 224
Опал 156, 157
Осмій 174, 249, 260, 261,
Основа Льюїса 88

Паладій 249, 260, 261
Паральдегід 353
Парафін 320, 381
Парафіни *див. Алкани*
Пентози 383
Перманганати 247
Перовскіт 168, 233
Перхлорати 108
Пестициди 144, 207, 230, 254, 260, 397
Пінопласт(и) 313, 352
Пірит 114, 122, 254
Пірогалол 341, 342
Пірокатехін 341
Піроліз 318
Піролюзит 245
Пірометалургія 170
Пластикат 326
Пластифікатори 326
Платина 180, 249, 260, 261
Плутоній 232
Позитрон 37
Поліетилен 289, 291—293
Полімер(и) 290, 291, 294
Полімеризація 288, 290, 291, 301
Поліморфізм 250
Полісахариди 383, 388—390
Полістирол 313
Поліуретани 399
Полоній 110
Поташ 155, 160, 221
Правило Марковникова 287, 301
Празеодим 232
Преципітат 142
Принцип Паулі 30
Пропан 264, 314
Пропанол 331
Пропіонати 366
Протактиній 232
Протектори 195
Протій 93
Протон 35

Радикал(и) 103, 270, 290, 310
Радій 207—212
Радіоактивність 36, 37
Радон 91, 92
Реактив Фелінга 385
Реакція(ї)
  біуретова 407
  відщеплення 269
  в розчинах електролітів 79—86
  Вюрца 280, 324
  гетерогенні 14
  гомогенні 14
  диспропорціонування 115
  екзотермічні 13
  ендотермічні 13
  заміщення 13, 269, 297, 298, 306
  ізомеризації 270
  іонні, або гетеролітичні 270
  конденсації 346, 347
  Коновалова 278
  ксантопротеїнова 407
  ланцюгові 103
  Міллона 407
  нейтралізації 13
  необоротні 13
  обміну 12, 85
  оборотні 13
  окислювально-відновні 50—56
  омилення 377, 380
  поліконденсації 351
  полімеризації 269, 346
  приєднання 269, 346, 355
  радикальні, або гомолітичні 270
  розкладу 12
  срібного дзеркала 347, 364, 385
  циклізації 269
  цистеїнова 407
  ядерні 36, 37
  якісні 106, 117
Резорцин 342
Реній 245, 248, 249
Решітка кристалічна 8, 45, 145, 173, 178
  атомна 45, 145
  іонна 45
  металічна 45, 145
  молекулярна 45, 47
Риформінг 319
Родій 249, 260, 261
Розкислювачі 257
Розчини 56—90
  колоїдні 388
  насичені 64
  неводні 88—90
  ненасичені 64
  пересичені 64

тверді вкраплення 179
тверді заміщення 178
Розчинність 64, 65
Ртуть 174, 226, 228—230
Рубідій 214—219
Рубін 205
Руди 168
збагачення 169
карбонатні 168
оксидні 168
сульфідні 168
хлоридні 168
Рутеній 249, 260, 261
Рутил 168, 233

Сажа 149, 151
Сахароза 387
Свинець 147, 161—164
Селен 110, 124, 125, 145
Селеніди 125
Селітра 138, 221
Сечовина *див. Карбамід*
Сидерит 148, 250
Силікагель 158
Силікати 156, 158
Силіциди 157
Сильвін 101, 215
Синтез-газ 279, 315
Ситал 160
Сірка 110, 114—119, 145
Скандій 230—232
Скло 155, 159, 160
кварцове 160
органічне 378
рідке 158
розчинне 158
Скловолокно 160
Слюда 156, 158
Смола(и)
іонообмінні 85
новолачна 351
Сода
кальцинована 155, 221
питна 155, 221
Сольватація 59
Сольволіз 90
Сорбіт 385
Спермацет 381
Спирт(и) 328—337, 385
багатоатомні 334—337
винний 333
насичені одноатомні 330—334
нашатирний 129, 131
Співполімеризація 293, 294
Сплави 178, 179, 205, 224, 238
Сполуки
бінарні 175
інтерметалічні 177, 209
комплексні 164—166
органічні
— аліфатичні (ациклічні) 267
— аліциклічні 267
— ароматичні 267
— будова 263—265
— гетероциклічні 268
— карбоциклічні 267
— класифікація 267—269
пероксидні 219
Срібло 222
Стала Авогадро 11
Сталь(і) 243, 244, 256—258
Стирол 312, 313
Стронцій 207—212
Сульфіди 114, 115, 117, 175
Сурма 125, 142—144

Талій 196, 206, 207
Тальк 156, 158
Тантал 236, 238—240
Таутомерія 385
Телур 110, 124, 125, 145
Теорія
кислот і основ протонна 86
протонно-нейтронна 35
розчинів 58
хімічної будови органічних сполук 263
Тетрози 383
Тефлон 328
Технецій 245, 248
Титан 168, 232—235
Тіоціанати 150
Толуол 309, 311, 323
Торій 232
Торф 147
Тріози 383
Тригліцериди *див. Ліпіди*
Тритій 93
Тротил(тол) 393
Туки 138
Турнбулева синь 254

Уран 232
Уретани 399
Уротропін 350

Фарфор 157, 158, 160, 161
Фаянс 160, 161
Фенол(и) 328, 337—340
Фенолфталеїн 374
Феноляти 338
Ферменти 407

Флотація 169, 255
Флюорит 101, 208
Флюс 255
Формалін 350
Формальдегід 350—352
Формамід 398, 399
Форміати 366
Фосфати 141
Фосфіди 139
Фосфор 125, 138—142, 144, 145
Фосфорит 138, 142
Фотосинтез 383
Францій 214—219
Фруктоза 386, 387
Фталати 373
Фтор 101—105, 157
Фторапатит 101, 138, 142, 208
Фториди 106
Фтороводень 105, 106, 109

Халькогени 110
Халькозин 222
Халькопірит 114, 222
Хлор 100—105, 109
Хлорангідриди 362
Хлорати 107
Хлориди 106
Хлороводень 105, 106
Хлороформ 325
Хром 240—244
Хромати 242, 243
Хроміт 240

«Царська водка» 134, 225, 237
Цезій 214—219
Целюлоза 389, 390
Цемент 157, 159, 161
Цеоліти 152, 159
Церій 231
Циклоалкани 280—282, 316
Циклоалкени 285
Цинк 226—228
Цирконій 232, 235, 236
Ціаніди 150, *див. також Нітрили*
Ціановодень 150
Цукор
буряковий, або тростинний *див. Сахароза*
виноградний *див. Глюкоза*
фруктовий *див. Фруктоза*

Чавун 255, 256
Частка
масова 59
молярна 61
об'ємна 60
Число (а)
квантові 28
координаційне 165
октанове 319

Шеєліт 244
Шпат польовий 156, 158

Яшма 156, 157

ЗМІСТ

Передмова 3

Вступ 4

§ 1. Предмет хімії 4
§ 2. Роль хімії в розвитку народного господарства 4
§ 3. Хімічна промисловість і охорона навколишнього середовища . . 5

ЧАСТИНА І. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ХІМІЇ 7

Розділ 1. Деякі поняття і закони хімії 7

§ 1.1. Атомно-молекулярне вчення. Агрегатні стани речовин . . . 7
§ 1.2. Маса атомів і молекул 9
§ 1.3. Кількість речовини. Молярна маса 10
§ 1.4. Хімічні реакції та їх класифікація 12
§ 1.5. Закон збереження маси 14
§ 1.6. Закон сталості складу 15
§ 1.7. Закон Авогадро 16
§ 1.8. Хімічний еквівалент 18
§ 1.9. Швидкість реакцій і хімічна рівновага 20

Розділ 2. Періодичний закон Д. І. Менделеєва і будова атомів . . 23

§ 2.1. Періодичний закон і періодична система елементів Д. І. Менделєєва 23
§ 2.2. Будова атома. Квантово-механічна модель 26
§ 2.3. Електронна будова атомів і іонів 31
§ 2.4. Будова ядра атома 35
§ 2.5. Радіоактивність. Ядерні реакції 36
§ 2.6. Періодичність властивостей елементів 37

Розділ 3. Хімічний зв'язок 39

§ 3.1. Ковалентний зв'язок 39
§ 3.2. Іонний зв'язок 44
§ 3.3. Металічний зв'язок 45
§ 3.4. Хімічні зв'язки між молекулами 46
§ 3.5. Валентність і ступінь окислення 47

Розділ 4. Окислювально-відновні реакції 50

§ 4.1. Окислення і відновлення. Класифікація окислювально-відновних реакцій 50
§ 4.2. Метод електронного балансу 52
§ 4.3. Найважливіші окислювачі та відновники 54

Розділ 5. Розчини. Електролітична дисоціація 56

§ 5.1. Розчини. Природа розчинення 56
§ 5.2. Способи вираження складу розчину 59
§ 5.3. Розчинність речовин у воді 64
§ 5.4. Електролітична дисоціація 65

§ 5.5. Дисоціація кислот, основ і солей у водних розчинах . . . 69
§ 5.6. Слабкі та сильні електроліти. Константа дисоціації . . . 72
§ 5.7. Дисоціація води. Водневий показник 75
§ 5.8. Реакції в розчинах електролітів 79
§ 5.9. Сучасні уявлення про кислоти та основи 86
§ 5.10. Неводні розчини 88

ЧАСТИНА II. НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ 91

Розділ 6. Хімія елементів головних підгруп VIII та VII груп . . . 91

§ 6.1. Благородні гази 91
§ 6.2. Водень 92
§ 6.3. Вода 95
§ 6.4. Пероксид водню 98
§ 6.5. Галогени 100
§ 6.6. Галогеноводні 105
§ 6.7. Кисневмісні кислоти хлору 107
§ 6.8. Застосування галогенів та їхніх неорганічних сполук . . . 108

Розділ 7. Хімія елементів головної підгрупи VI групи 110

§ 7.1. Кисень 111
§ 7.2. Сірка 114
§ 7.3. Сірководень та оксиди сірки 116
§ 7.4. Сірчана кислота 119
§ 7.5. Селен і телур 124

Розділ 8. Хімія елементів головної підгрупи V групи 125

§ 8.1. Азот 127
§ 8.2. Аміак і солі амонію 129
§ 8.3. Оксиди азоту 132
§ 8.4. Азотна кислота 133
§ 8.5. Нітрати. Азотні добрива 137
§ 8.6. Фосфор 138
§ 8.7. Кисневмісні сполуки фосфору 140
§ 8.8. Фосфорні добрива 141
§ 8.9. Миш'як, сурма, вісмут 142
§ 8.10. Особливості зміни властивостей елементів головної підгрупи V групи. Неметали і метали 144

Розділ 9. Хімія елементів головної підгрупи IV групи 147

§ 9.1. Вуглець і вуглецеві матеріали 147
§ 9.2. Адсорбція на вугіллі та інших матеріалах 151
§ 9.3. Кисневі сполуки вуглецю 152
§ 9.4. Кругообіг вуглецю в природі 155
§ 9.5. Кремній 156
§ 9.6. Скло, кераміка, цемент 159
§ 9.7. Германій, олово, свинець 161
§ 9.8. Комплексні сполуки 164

Розділ 10. Метали і сплави. Основи електрохімії 167

§ 10.1. Положення елементів-металів у періодичній системі Д. І. Менделєєва 167
§ 10.2. Метали у природі. Виробництво металів 168
§ 10.3. Структура і властивості металів 173
§ 10.4. Сплави 178
§ 10.5. Предмет електрохімії. Електроди та електродні потенціали . 179

§ 10.6. Хімічні джерела електричного струму 183
§ 10.7. Електроліз розчинів і розплавів 186
§ 10.8. Корозія металів 192
§ 10.9. Захист металів від корозії 194

Розділ 11. Хімія елементів головної підгрупи III групи 196

§ 11.1. Бор 197
§ 11.2. Алюміній 200
§ 11.3. Виробництво алюмінію. Застосування алюмінію та його сполук 203
§ 11.4. Галій, індій, талій 206

Розділ 12. Хімія елементів головної підгрупи II групи 207

§ 12.1. Берилій, магній і лужно-земельні метали 208
§ 12.2. Виробництво берилію, магнію і лужно-земельних металів. Застосування металів та їхніх сполук 211
§ 12.3. Твердість води 213

Розділ 13. Хімія елементів головної підгрупи I групи 214

§ 13.1. Лужні метали 214
§ 13.2. Добування лужних металів. Застосування металів та їхніх сполук 217
§ 13.3. Найважливіші сполуки лужних металів 219

Розділ 14. Хімія елементів побічних підгруп I—III груп 222

§ 14.1. Мідь, срібло, золото (побічна підгрупа I групи) 222
§ 14.2. Цинк, кадмій, ртуть (побічна підгрупа II групи) 226
§ 14.3. Скандій, ітрій, лантаноїди і актиноїди (побічна підгрупа III групи) 230

Розділ 15. Хімія елементів побічних підгруп IV—V груп 232

§ 15.1. Титан, цирконій, гафній (побічна підгрупа IV групи) . . . 232
§ 15.2. Ванадій, ніобій, тантал (побічна підгрупа V групи) 236

Розділ 16. Хімія елементів побічних підгруп VI—VII груп 240

§ 16.1. Хром, молібден, вольфрам (побічна підгрупа VI групи) . . . 240
§ 16.2. Марганець, технецій, реній (побічна підгрупа VII групи) . . 245

Розділ 17. Хімія елементів побічної підгрупи VIII групи 249

§ 17.1. Залізо 250
§ 17.2. Добування чавуну, сталі і чистого заліза 255
§ 17.3. Кобальт і нікель 259
§ 17.4. Родина платини 260

ЧАСТИНА III. ОРГАНІЧНА ХІМІЯ 262

Розділ 18. Вступ до органічної хімії 262

§ 18.1. Предмет і значення органічної хімії 262
§ 18.2. Будова органічних сполук 263
§ 18.3. Класифікація органічних сполук 267
§ 18.4. Типи реакцій з участю органічних сполук 269

Розділ 19. Алкани 271

§ 19.1. Гомологічний ряд алканів 271
§ 19.2. Властивості, добування і застосування алканів 278
§ 19.3. Циклоалкани 280

Розділ 20. Алкени, алкіни і алкадієни 282

§ 20.1. Гомологічний ряд алкенів 282
§ 20.2. Властивості, добування і застосування алкенів 286
§ 20.3. Реакції полімеризації алкенів 290
§ 20.4. Алкіни 294
§ 20.5. Алкадієни 299
§ 20.6. Натуральний і синтетичний каучуки 302

Розділ 21. Ароматичні вуглеводні 304

§ 21.1. Бензол 304
§ 21.2. Гомологи бензолу 309
§ 21.3. Деякі інші ароматичні вуглеводні 312

Розділ 22. Природний газ і нафта 314

§ 22.1. Горючі гази 314
§ 22.2. Нафта 316
§ 22.3. Переробка нафтопродуктів 318
§ 22.4. Найважливіші нафтопродукти 319

Розділ 23. Галогенопохідні вуглеводнів 321

§ 23.1. Номенклатура та ізомерія галогенопохідних 321
§ 23.2. Властивості, добування і застосування галогенопохідних алканів 323
§ 23.3. Вінілхлорид. Полівінілхлорид 326
§ 23.4. Фторпохідні вуглеводнів і полімери на їх основі 327

Розділ 24. Спирти. Феноли. Прості ефіри 328

§ 24.1. Номенклатура та ізомерія гідроксильних сполук 329
§ 24.2. Насичені одноатомні спирти 330
§ 24.3. Насичені багатоатомні спирти 334
§ 24.4. Феноли 337
§ 24.5. Прості ефіри 342

Розділ 25. Карбонільні сполуки 344

§ 25.1. Альдегіди. Номенклатура, властивості і добування . . . 344
§ 25.2. Формальдегід, ацетальдегід, бензальдегід 350
§ 25.3. Кетони 354

Розділ 26. Карбонові кислоти 358

§ 26.1. Гомологічний ряд насичених одноосновних кислот 358
§ 26.2. Властивості і добування насичених одноосновних кислот . . 360
§ 26.3. Мурашина, оцтова та вищі насичені кислоти 364
§ 26.4. Солі насичених карбонових кислот 366
§ 26.5. Ненасичені одноосновні кислоти 367
§ 26.6. Ароматичні кислоти 369
§ 26.7. Двохосновні карбонові кислоти 370
§ 26.8. Ангідриди карбонових кислот 373

Розділ 27. Складні ефіри. Жири. Мила та інші мийні засоби . . . 375

§ 27.1. Складні ефіри 375
§ 27.2. Жири 379
§ 27.3. Мила і синтетичні мийні засоби 381

Розділ 28. Вуглеводи 383

§ 28.1. Моносахариди 384
§ 28.2. Олігосахариди 387
§ 28.3. Полісахариди 388

Розділ 29. Азотовмісні органічні сполуки 391

§ 29.1. Нітросполуки 391
§ 29.2. Аміни 393
§ 29.3. Діаміни 397
§ 29.4. Аміди кислот 398
§ 29.5. Нітрили 400
§ 29.6. Амінокислоти 401
§ 29.7. Білки 405

Додатки 408

Предметний покажчик 413

Навчальне видання

Хомченко Іван Гаврилович

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

Оправа художника *І. В. Петрова*
Художній редактор *О. І. Швадчин*
Технічний редактор *Т. Г. Шепновська*
Коректор *Т. А. Ремезовська*

Здано до набору 16.03.92. Підписано до друку 17.11.92. Формат 84×108/32. Папір газетний. Гарнітура літературна. Високий друк. Умов.-друк. арк. 22,26+0,21 форз. Умов. фарбовідб. 22,68. Обл.-вид. арк. 21,27+ +0,26 форз. Вид. № 9372. Замовлення 2-153.

Видавництво «Вища школа», 252054, Київ-54, вул. Гоголівська, 7.

Харківська книжкова фабрика ім. М. В. Фрунзе,
310057, Харків-57, вул. Донець-Захаржевського, 6/8.